

Maßgeschneiderte azobenzolhaltige Polymere für Untersuchungen zum photoinduzierten Massetransport

Von der Gemeinsamen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina
zu Braunschweig
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
(Dr.rer.nat.)
genehmigte
D i s s e r t a t i o n

von

Dipl.-Chem. Volker Börger
geboren am 21.11.1971
in Nienburg/Weser

1. Referentin oder Referent: Prof. Dr. H. Menzel
2. Referentin oder Referent: Prof. Dr. J. Klein
eingereicht am: 08.01.2004
mündliche Prüfung (Disputation) am: 30.03.2004

Vorveröffentlichungen der Dissertation

Teilergebnisse aus dieser Arbeit wurden mit Genehmigung der Gemeinsamen Naturwissenschaftlichen Fakultät, vertreten durch die Mentorin oder den Mentor/die Betreuerin oder den Betreuer der Arbeit, in folgenden Beiträgen vorab veröffentlicht:

Publikationen

F. Lagugné Labarthe, J. L. Bruneel, C. Sorisseau, M. R. Huber, V. Börger, H. Menzel
„Microscopic study of azobenzene chromophore orientations in a holographic diffraction grating inscribed on a p(HEMA-co-MMA) functionalized copolymer film”
J. Raman Spectrosc. **32**, 665-675 (2001)

N. Mechau, D. Neher, V. Börger, H. Menzel, K. Urayama
„Optically driven diffusion and mechanical softening in azobenzene polymer layers”
Appl. Phys. Lett. **81**, 4715-4717 (2002)

V. Börger, O. Kuliskovska, K. G.-Hubmann, J. Stumpe, M. R. Huber, H. Menzel
„Tailored Polymers with varied Azobenzene Content for Holographic SRG”
Macromolecules in Vorbereitung

Tagungsbeiträge

V. Börger, M. R. Huber, S. J. Zilker, J. Stumpe, K. G.-Hubmann, O. Kuliskovska, H. Menzel
„Oberflächenreliefs durch photoinduzierten Massetransport in azobenzolhaltigen Polymeren“ (Poster)
Freiburger Makromolekulares Kolloquium, Freiburg (2002).

V. Börger, M. R. Huber, S. J. Zilker, J. Stumpe, K. G.-Hubmann, O. Kuliskovska, H. Menzel
„Oberflächenreliefs durch photoinduzierten Massetransport in azobenzolhaltigen Polymeren“ (Poster)
GDCh-Fachgruppentagung Makromolekulare Chemie, Darmstadt (2002)

N. Mechau, D. Neher, K. Urayama, V. Börger, H. Menzel
„Photoinduced Softening of Azobenzenes“ (Poster)
DPG-Frühjahrstagung des Arbeitskreises Festkörperphysik, Regensburg (2002)

N. Mechau, D. Neher, K. Urayama, V. Börger, H. Menzel
„Photoinduced Diffusion versus Mechanical Softening in Azobenzene Polymers” (Poster)
Polymers in confined Geometries, Mainz (2002)

N. Mechau, D. Neher, K. Urayama, V. Börger, H. Menzel
„Photoinduced Diffusion versus Mechanical Softening in Azobenzene Polymers” (Poster)
Polydays, Berlin (2002)

H. Menzel, V. Börger, K. G.-Hubmann, O. Kuliskovska, J. Stumpe
„Surface relief gratings in azobenzene containing polymers” (Vortrag)
Rolduc Polymer Meeting, Rolduc (2002)

N. Mechau, D. Neher, K. Urayama, V. Börger, H. Menzel
„Optisch induzierte Diffusion und mechanisches Erweichen in azobenzolhaltigen Polymerfilmen“ (Vortrag)
DPG-Frühjahrstagung des Arbeitskreises Festkörperphysik, Dresden (2003)

N. Mechau, D. Neher, K. Urayama, V. Börger, H. Menzel
„Photoinduced Diffusion versus Mechanical Softening in Azobenzene Polymers” (Vortrag)
UPS 2003 11th Symposium on unconventional photoactive Systems, Leuven (2003)

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von März 1999 bis August 2003 am Institut für Makromolekulare Chemie der Universität Hannover und am Institut für Technische Chemie der Technischen Universität Braunschweig (Abt. Makromolekulare Stoffe) unter der Leitung von Prof. Dr. Henning Menzel angefertigt.

Ich danke Herrn Prof. Dr. Henning Menzel für die Überlassung des interessanten Themas, seine ständige Diskussionsbereitschaft in unzähligen Fragestellungen, die Gewährung von Freiräumen zur Umsetzung eigener Gedanken sowie die finanzielle Unterstützung.

Herrn Prof. Joachim Klein danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Ohne die finanzielle Unterstützung von Prof. Dr. Manfred-L. Hallensleben in Hannover wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen. Vielen Dank.

Weiterhin gilt mein Dank allen, die Messungen durchgeführt, mit unserer Arbeitsgruppe kooperiert, mich unterstützt oder sonst ihren Teil zum Gelingen beigetragen haben:

- Ich danke Herrn Prof. Dr. Dieter Neher und Herrn Norman Mechau (Uni Potsdam) für die unkomplizierte Zusammenarbeit im Rahmen unserer Kooperation und die ungezählten Diskussionsrunden bzw. Telefonate.
- Einen interessanten Einblick in die industrielle Forschung gewährten mir Herr Dr. Akio Yasuda, Frau Dr. Gabrielle Nelles und Frau Dr. Tzenka Miteva von SONY International Europe (msl), Stuttgart im Rahmen unserer Kooperation.
- Herrn Dr. Marco Huber (Universität Bayreuth) danke ich für das Vermessen der ersten Polymere und seine ständige Diskussions- bzw. Erklärungsbereitschaft.
- Am Fraunhofer Institut für Angewandte Polymerforschung (IAP) in Golm wurden einige Polymere vermessen. Dafür danke ich Frau Dr. Kati G.-Hubmann, Frau Dr. Olga Kuliskovska sowie Herrn Priv.-Doz. Dr. Jürgen Stumpe.
- Herrn Dr. Gert Jungmann von der Universität Bayreuth danke ich für die Reaktionsvorschriften, die die Synthese von 2,4-Dicyanoanilin erst ermöglichten.
- Bei Herrn Dr. Martin Schnitter möchte ich mich für die hervorragende Zusammenarbeit und die vielen gemeinsamen Aktivitäten während des Studiums und der Promotion bedanken.
- Unserer Laborantin in Hannover, Frau Katja Peterkord, gilt mein besonderer Dank für die unzähligen Synthesen und die gewährte Unterstützung.
- Frau Kerstin Janze danke ich für die Einweisung in die UV/Vis-Spektroskopie und die von ihr übernommenen Messungen an der GPC in Hannover.
- Meinen Schwerpunktpraktikanten Uwe Mundil und Falk Disterheft sei für die Übernahme von synthetischen Arbeiten gedankt.
- Frau Hildegard Kuhlmann aus unserem Institut in Hannover danke für die Durchsicht der Arbeit sowie Rat und Tat.
- In Hannover stand mir Herr Dr. Hellmuth Wurm immer für die eine oder andere Hilfestellung zur Verfügung.
- Herrn Martin Schnitter, Herrn Marc Leimenstoll, Herrn Olaf Helmeke, Frau Simone Steig, Frau Nina Griep-Raming, Herrn Peter Bulicke sowie Herrn Dr. Matthias Peters danke ich für die Durchsicht von Teilen dieser Arbeit.
- Herr Tillmann Eid löste einige Computerprobleme im Rahmen der Zusammenschrift.
- Ich danke allen Mitarbeitern aus Hannover und Braunschweig für das angenehme Arbeitsklima und viele schöne gemeinsame Stunden.
- Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) gefördert.
- Zum Schluss möchte ich mich bei meinen Eltern bedanken, die mich immer vorbildlich unterstützt haben.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
2	Aufgabenstellung	5
3	Lösungsansatz	6
4	Grundlagen.....	9
4.1	Azobenzol – ein schaltbares Molekül	9
4.1.1	Photoreorientierung im azobenzolhaltigen Polymerfilm.....	12
4.1.2	Azobenzolhaltige Polymere für holographische Datenspeicher.....	13
4.1.3	Kooperative Effekte in azobenzolhaltigen Polymeren.....	17
4.2	Photoadressierbare Polymere für Datenspeicher.....	21
4.3	Oberflächenreliefgitter in azobenzolhaltigen Polymeren.....	24
4.3.1	Herstellung und Detektion von OFGs	25
4.3.2	Mechanismusvorschläge zur OFG-Ausbildung.....	27
4.3.3	Plastifizierung im Azobenzolfilm	29
4.3.4	Physikalische Einflussgrößen auf die OFG-Bildung.....	30
4.3.5	Strukturelle Einflussparameter auf die OFG-Bildung.....	32
4.3.6	Mögliche Anwendungen für OFGs	40
4.4	Ausrichtung von flüssigkristallinen Substanzen an PAPs.....	42
5	Polymerisationen.....	47
5.1	Auswahl der Polymerisationstechnik	47
5.2	Mechanismus der ATRP	49
5.2.1	Monomere	50
5.2.2	Initiatoren	53
5.2.3	Katalysatorsysteme	56
5.3	Einfluss von Azobenzol in radikalischen Polymerisationen	58
5.3.1	Retardierende Effekte in freien radikalischen Polymerisationen.....	58
5.3.2	Azobenzolhaltige ATRP-Polymere.....	61
6	Synthese	63
6.1	Azobenzolchromophore	63
6.1.1	Synthese der Azobenzol-Grundkörper	63
6.2	Darstellung der Phenoxy-Azobenzole	65
6.2.1	Phenoxy-Azobenzolmonomere und -propionate für die ATRP	67
6.3	Darstellung der Amino-Azobenzole.....	68
6.3.1	„Amino-Azobenzol“-Grundgerüst.....	70
6.3.2	„Benzoylchlorid“-Grundgerüst.....	74
6.3.3	Verknüpfung der synthetisierten Grundgerüste.....	75
6.4	Darstellung der Biphenyl-Einheit mit Cyanosubstitution	77
6.5	Zusammenfassung	78
6.6	Einfluss der Azobenzolgruppe auf die ATRP	79
6.6.1	Copolymerisation von MMA und CPAPMA	81
6.6.2	Polymerisation von MMA in Gegenwart von CPAPMP.....	82
6.6.3	Copolymerisation von MMA und CPAPMA in Gegenwart von CPAPMP... ..	84

6.6.4	Zusammenfassung.....	86
6.7	Synthese der Prä(co)polymere	87
6.7.1	Komponenten der ATRP-Systeme	87
6.7.2	Poly(HEMA-co-MMA) linearer Struktur P1-P4	90
6.7.3	Poly(HEMA) P5-P17.....	92
6.7.4	Sterncopolymere Poly(HEMA-co-MMA) P18-P20	94
6.7.5	Zusammenfassung.....	95
6.8	Polymeranaloge Umsetzungen.....	96
6.8.1	Variation des Molekulargewichtes	98
6.8.2	Variation des Funktionalisierungsgrades.....	100
6.8.3	Variation der Polymerarchitektur	104
6.8.4	Variation der Chromophorstruktur	106
6.8.5	Zusammenfassung.....	108
6.9	Darstellung des fluoreszenzmarkierten Polymers	109
6.9.1	Substitution der Brom-Funktionalität an der Polymer-Endgruppe.....	109
6.9.2	Poly(HEMA-co-MMA)-Präpolymer mit Amino-Endgruppe.....	111
6.9.3	Auswahl des Fluoreszenzmarkers.....	113
6.9.4	Fluoreszenzmarkierung des Poly(HEMA-co-MMA)-Präpolymers	115
6.9.5	Umsetzung des fluoreszenzmarkierten Präpolymers mit Azobenzol	116
6.9.6	Zusammenfassung.....	118
7	Ergebnisse der physikalischen Untersuchungen.....	120
7.1	Steckbriefe der Chromophore	120
7.1.1	Phenoxy-Azobenzol mit Cyanosubstitution.....	120
7.1.2	Phenoxy-Azobenzol mit Methoxysubstitution	121
7.1.3	Amino-Azobenzolchromophor	122
7.2	Abhängigkeit vom Funktionalisierungsgrad	123
7.2.1	Poly(HEMA-co-MMA-co-CPAPAEMA)e.....	123
7.2.2	Poly(HEMA-co-CPAPAEMA-co-CBAEMA)e	126
7.2.3	Zusammenfassung.....	131
7.3	Abhängigkeit vom Molekulargewicht.....	132
7.3.1	Zusammenfassung.....	135
7.4	FRAP-Experimente	136
7.4.1	Einführung in die FRAP-Methode.....	136
7.4.2	FRAP-Experimente mit eingemischtem Fluorophor	139
7.4.3	FRAP-Experiment mit kovalent angebundenem Fluoreszenzmarker	145
7.4.4	Zusammenfassung.....	147
7.5	PAPs als Orientierungsschichten für Polyfluorene	148
7.5.1	Zusammenfassung.....	149
8	Zusammenfassung	150
9	Experimenteller Teil.....	153
9.1	Lösungsmittel und Reagenzien	153
9.2	Synthese der Phenoxy-Azobenzolchromophore	156
9.2.1	Phenoxy-Azobenzolsäurechloride und Vorstufen.....	156
9.2.2	Phenoxy-Azobenzole für Untersuchungen des retardierenden Effekts.....	160
9.3	Synthese des Amino-Azobenzol-Dreikernchromophors.....	162
9.3.1	„Amino-Azobenzol“-Grundgerüst.....	163
9.3.2	„Benzoylchlorid“-Grundgerüst.....	168
9.3.3	Verknüpfung der beiden Grundgerüste	171
9.4	Synthese der Biphenyleinheit und Vorstufen.....	174

9.5	Synthese ATRP-Sterninitiatoren	175
9.5.1	<i>Vorstufen zu den Sterninitiatoren</i>	175
9.5.2	<i>Sterninitiatoren</i>	178
9.6	ATR-Polymerisationen	180
9.6.1	<i>ATRP-Liganden und Vorstufe</i>	180
9.6.2	<i>2-(Trimethylsilyloxy)ethylmethacrylat (HEMA-TMS) 25</i>	182
9.6.3	<i>Allgemeine Vorschrift zur Darstellung linearer Prä(co)polymere</i>	183
9.6.4	<i>Sternpolymere</i>	185
9.7	ATRP für Untersuchungen des retardierenden Effekts	187
9.8	Polymeranaloge Umsetzungen	189
9.8.1	<i>Allgemeine Vorschrift einer Umsetzung nach der Säurechlorid-Methode</i>	189
9.8.2	<i>Allgemeine Vorschrift einer Umsetzung nach der CDI-Methode</i>	191
9.9	Synthese des Polymers für die FRAP-Experimente	193
9.9.1	<i>Aminoendgruppen-funktionalisiertes Poly(HEMA-co-MMA)</i>	193
9.9.2	<i>Anbindung des Fluoreszenzmarkers</i>	194
9.9.3	<i>Anbindung des Azobenzolchromophoren</i>	194
9.10	Verwendete Geräte	195
9.11	Messbedingungen der physikalischen Experimente	198
9.11.1	<i>Abhängigkeit vom Molekulargewicht</i>	199
9.11.2	<i>Abhängigkeit vom Funktionalisierungsgrad</i>	199
9.11.3	<i>FRAP-Experimente</i>	200
9.11.4	<i>PAPs als Orientierungsschichten für Polyfluorene</i>	201
10	Literaturverzeichnis	203
11	Anhang	209
12	Molekülverzeichnis	211
12.1	Prä(co)polymere	214
12.2	Azobenzolhaltige Polymere	215

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen und Symbole

AB	Azobenzol
abs.	absolutes Lösungsmittel (wasserfrei)
AFM	Atomic Force Microscope
AIBN	Azoisobuttersäuredinitril
ATRP	Atom Transfer Radical Polymerization
BPO	Dibenzoylperoxid
c	Konzentration
CBAEMA	4-(4-Cyanobiphenyloxy)acetoxyethylmethacrylat
CD	Compact Disc
CDI	Carbonyldiimidazol
CPAPAEMA	4-((4-Cyanophenylazo)phenoxy)acetoxyethylmethacrylat
CPAPMA	4-((4-Cyanophenylazo)phenoxy)methacrylat
CPAPMP	4-((4-Cyanophenylazo)phenoxy)methylpropionat
DAAB	Dimethylaminoazobenzol
DC	Dünnschicht-Chromatographie
DCC	Dicyclocarbodiimid
DCM	Dichlormethan
DEE	Diethylether
DMA	Dimethylanilin
DMAm	N,N-Dimethylacrylamid
DMF	Dimethylformamid
dNbpy	4,4'-Dinonyl-2,2'-bipyridin
DP	Degree of Polymerization (Polymerisationsgrad)
DPTS	4-(Dimethylamino)pyridinium-4-toluolsulfonsäuresalz
DVD	Digital Versatile Disc
EE	Essigsäureethylester
ESR	Elektronen-Spin-Resonanz
FL	Fluoreszenz
FRAP	Fluorescence Recovery After Photobleaching
GB	Gigabyte
GPC	Gelpermeationschromatographie
HEMA	2-Hydroxyethylmethacrylat
HEMA-TMS	2-Trimethylsilyloxyethylmethacrylat
HPAB	Hexaphenylazobenzol
HWK	holographische Wachstumskurve
I ₀	Eingesetzte Initiatorkonzentration
k	BOLTZMANN-Konstante
k.A.	keine Angabe
LC	Liquid crystal (flüssigkristallin)
LCD	Liquid Crystal Device
LiAlH ₄	Lithiumaluminiumhydrid
m	medium = mittel (IR)
M	Multiplett (NMR)
M ₀	Eingesetzte Monomerkonzentration
MB	Megabyte
min.	Minuten
mL	Milliliter
MMA	Methylmethacrylat
MS	Massenspektrometrie

NMP	Nitroxide mediated living free-radical Polymerization
NMP	N-Methylpyrrolidon
NMR	magnetische Kernresonanz
OFG	Oberflächenreliefgitter
p	Polarisatoren oder parallel (Lichtpolarisation)
PD	Polydispersität (M_w/M_n)
PE	Petrolether
PEMA	Polyethylmethacrylat
PF	Polyfluoren
PMMA	Polymethymethacrylat
p-TSC	para-Toluolsulfonylchlorid
Q	Quartett (NMR)
RI	Refraktionsindex (GPC)
RT	Raumtemperatur
S	Singulett (NMR)
s	strong = stark (IR) oder senkrecht (Lichtpolarisation)
SFRP	Stable Free Radical Polymerization
sh	Shutter
st	Strahlteilerwürfel
T	Temperatur bzw. Triplett(NMR)
TCNAB	Tricyanoazobenzol
TEMPO	2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperadiyloxy
TFA	Trifluoressigsäure
T_g	Glastemperatur
THF	Tetrahydrofuran
UV	UV/Vis (GPC)
UV/Vis	Ultraviolett/Visible (sichtbar)
VDAAB	4-Vinyl-4'-dimethylaminoazobenzol
W	weak = schwach (IR), Wellenzahl
λ	Wellenlänge
η	holographische Beugungseffizienz

1 Einleitung

Das in den vergangenen Jahren ständig gewachsene Kommunikationsbedürfnis erfordert neben einem schnellen und zuverlässigen Datentransfer auch Speichersysteme hoher Kapazität [1]. Während vor einiger Zeit magnetische Festplatten mit wenigen Gigabyte (GB) noch völlig ausreichend waren, sind heutzutage Systeme mit mehr als 100 GB keine Seltenheit mehr. Eine ähnliche Entwicklung haben optische Datenträger wie die CD oder DVD durchlaufen. Durch den Einsatz kürzerer Wellenlängen der zum Auslesen verwendeten Laser wurde die Kapazität von ca. 700 Megabyte einer CD (Wellenlänge des Lasers 780 nm), über ca. 5 GB einer DVD (630 nm) auf ca. 27 GB der neuen „Blue-Ray-Disc“ mit einem blauen Laser (405 nm) gesteigert. Die fortschreitende Miniaturisierung wird jedoch mittelfristig an ihre physikalischen Grenzen stoßen, da die bisherigen Systeme auf Grund ihrer Zweidimensionalität beschränkt sind [1, 2]. Gelingen mit Hilfe neuer Techniken und Materialien die Realisierung eines Datenspeichers, dessen Kapazität dem heutigen Stand der Technik um einige Größenordnungen überlegen ist, würde sich ein wirtschaftlich sehr reizvoller Markt eröffnen [3].

Auf der Suche nach Alternativen zu den bekannten Technologien ist die holographische Datenspeicherung in den vergangenen Jahren immer mehr in den Mittelpunkt des Interesses gerückt [1, 3]. Diese Technik erlaubt es, ein geeignetes Medium dreidimensional zur Ablage von Informationen zu nutzen und dadurch Zugang zu hohen Speicherdichten zu erhalten. Das Prinzip der holographischen Datenspeicherung beruht auf dem Zusammentreffen einer Objektwelle (typischerweise ein Laserstrahl, der die abzulegende Information trägt) mit einer Referenzwelle, die im Speichermaterial zu Interferenz gebracht werden. Das entstandene Interferenzmuster wird als Änderung der physikalischen oder chemischen Eigenschaften in das Volumen eingeschrieben. Die Bestrahlung mit einem Referenzstrahl erlaubt anschließend die Rekonstruktion der abgelegten Daten. Durch verschiedene Multiplexingverfahren (Variation von Beleuchtungswinkel, Wellenlänge u.a.) sind enorme Kapazitäten realisierbar, weil an einem Ort mehrere „Datenblätter“ übereinander abgelegt werden können [1, 3]. Prinzipiell ist es so möglich, in das Volumen eines Würfelzuckerstückes die Datenmenge von einem Terabyte (1024 GB) einzuschreiben [2]. Allerdings ist die Holographie eine sehr empfindliche Methode: Kleinste Veränderungen im Beleuchtungswinkel, der Wellenlänge oder der Phasenverteilung des Lichts verhindern die Rekonstruktion der abgespeicherten Daten.

Die technischen Voraussetzungen für die holographische Datenspeicherung sind prinzipiell vorhanden, jedoch wurde bisher noch kein Material gefunden, das die beschriebenen Schwierigkeiten vollständig beseitigt. Sehr gut geeignet scheinen anorganische Kristalle wie beispielsweise LiNbO_3 , die jedoch auf Grund der erforderlichen Reinheit sehr teuer sind und deswegen für eine industrielle Nutzung ausscheiden [2].

Eine im Hinblick auf die holographische Datenspeicherung sehr umfangreich untersuchte Materialklasse sind Azobenzolverbindungen, die über ihre zentrale Doppelbindung in die trans- bzw. cis-Form isomerisieren können. Durch gezielte Bestrahlung mit Licht bestimmter Wellenlängen ist es möglich, das Gleichgewicht zwischen den beiden Zuständen hin und her zu schalten (photostationäres Gleichgewicht) [4]. Der holographische Speicherprozess in azobenzolhaltigen Polymerfilmen beruht auf dem Prinzip der Photoreorientierung. Durch die Bestrahlung mit polarisiertem Laserlicht werden die Azobenzolchromophore zu wiederholten trans-cis-trans-Isomerisierungszyklen angeregt und richten sich senkrecht zum Feldvektor des eingestrahnten Lichtes aus. Als Konsequenz daraus werden doppelbrechende Eigenschaften induziert. Bei Bestrahlung unterhalb der Glastemperatur eines Polymerfilms bleibt die induzierte Anisotropie nach dem Abschalten des Lasers in der glasigen Polymermatrix eingefroren. In den vergangenen 20 Jahren sind eine Vielzahl von azobenzolhaltigen Polymeren im Hinblick auf optische Anwendungen untersucht worden. In den meisten Fällen war die Chromophor-Einheit kovalent an die Seitenkette gebunden [5]. Die erreichten Doppelbrechungen waren für Applikationen in der Datenspeicherung jedoch zu gering, so dass der Zugang zu einer kommerziellen Nutzung verbaut war [6, 7].

1995 begann die BAYER AG im Rahmen eines Projektes des BUNDESMINISTERIUMS FÜR BILDUNG UND FORSCHUNG (BMBF) und einer konzerninternen Machbarkeitsstudie eine neue Klasse azobenzolhaltiger Seitenkettenpolymere zu entwickeln [8]. Die Innovation dieser photoadressierbaren Polymere (PAPs) bestand darin, die azobenzolhaltige Seitenkette durch eine mesogene Einheit zu ergänzen („Dreikernsystem“). PAP-(Co)polymere erzielten herausragende Doppelbrechungswerte [9] und sollten den Zugang zu zwei neuen Speichermedien eröffnen. Geplant waren eine optische PAP-DVD sowie ein holographischer Massenspeicher (Holo-CD) [10]. In einer PAP-DVD werden die Informationen als Graustufen abgelegt, wodurch Kapazitäten von 30-40 GB (mit einem blauen) Laser erreichbar sind. Dies ist ein völlig anderes Ablagesystem im Vergleich zu

herkömmlichen CDs oder DVDs, deren Daten als Pits verschiedener Längen auf der Oberfläche eingebrannt sind [11].

Obwohl die physikalischen Voraussetzungen vorhanden waren, wurde die Machbarkeitsstudie mit einem negativen Ergebnis abgeschlossen. Die Gründe wurden nicht publiziert. Es ist für die PAP-DVD anzunehmen, dass neben Schwächen des Aufzeichnungsmaterials auch der enorme Aufwand der Einführung eines neuen Standards [12] als Konkurrenz zu den etablierten Systemen dagegen sprach. Zudem sind 40 GB Speicherkapazität in naher Zukunft auch mit dem neuen „Blue-Ray-Standard“ möglich, der den Vorteil einer Abwärtskompatibilität für DVD oder CD bietet. Im Fall des holographischen Speichers gelang es den Forschern bisher nicht, ein geeignetes Material zur Verfügung zu stellen, das alle Anforderungen eines neuen Massenspeichers mit bis zu 1000 GB Kapazität erfüllt. Eine Ursache hierfür könnte die zu hohe optische Dichte der Polymerfilme sein. Für angemessene Speicherkapazitäten sind Filmdicken von mehreren Millimetern notwendig [13-15].

Ein weiterer Ansatz zur Erklärung des Scheiterns ist ein Effekt, der 1995 erstmals publiziert wurde und die Rekonstruktion geschriebener Daten stark erschwert: Die Bildung von Oberflächenreliefgittern (OFGs) auf azobenzolhaltigen Polymerfilmen durch die Beleuchtung mit polarisierten Laserstrahlen [16] (siehe Abbildung 1-1).

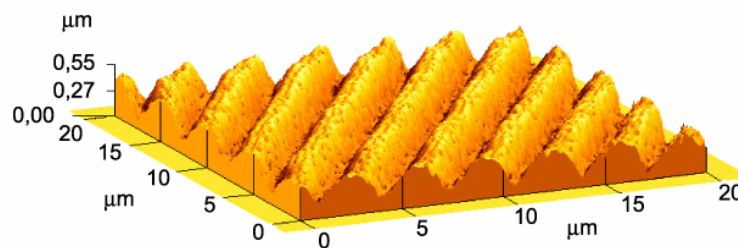


Abbildung 1-1: Typisches OFG eines in der vorliegenden Arbeit synthetisierten azobenzolhaltigen Poly(2-Hydroxyethylmethacrylat)s **PM/x**

Obwohl bereits lange an Azobenzol-Systemen geforscht worden war, wurde dieses Phänomen erst relativ spät entdeckt, weil es völlig unerwartet auftrat [14, 15]. In Experimenten zur holographischen Datenspeicherung stellten ROCHON et al. fest, dass die für einen azobenzolhaltigen Film ermittelte Beugungseffizienz viel höher war als angenommen [16]. AFM-Untersuchungen machten die ausgeprägten Oberflächengitter schließlich sichtbar. Für die beobachteten Oberflächenmodulationen ist ein massiver photoinduzierter Massetransport im Mikrometer-Maßstab notwendig. Der Transport der Polymerketten findet weit unterhalb der Glasstemperatur statt, dabei können Modulations-

tiefen (Unterschied zwischen „Bergen“ und „Tälern“ der Reliefs) im Bereich der Schichtdicke der Polymerfilme erreicht werden [17]. Die Bildung von OFGs wurde auch bei den PAPs der BAYER AG beobachtet [16].

Es existieren mehrere Vorschläge zum Mechanismus der OFG-Bildung [14, 18-22]. Kein Ansatz ist jedoch in der Lage, alle beobachteten Effekte in einer Theorie zu vereinigen. Klarheit herrscht jedoch darüber, dass die Triebkraft für den ausgeprägten Massefluss die trans-cis-trans-Isomerisierungszyklen des Azobenzols unter Bestrahlung sind. In anderen isomerisierbaren Systemen wurde keine OFG-Bildung beobachtet [23]. Da unterhalb der Glasstemperatur eines Polymers kein Materialfluss möglich sein sollte, gehen alle bisher postulierten Mechanismen von der Annahme aus, dass das Material in Folge der Bestrahlung durch die Isomerisierungszyklen des Azobenzols erweicht und lokal Eigenschaften annimmt, die normalerweise nur oberhalb der Glasstemperatur vorliegen. Der Versuch, diese Plastifizierung nachzuweisen, gelang bisher jedoch nicht [24].

Die Abhängigkeiten der OFG-Bildung von physikalischen Parametern (Schreibgeometrie, Schichtdicke u.a.) sind gut untersucht und verstanden worden [25-30]. Es existieren bisher jedoch kaum Erkenntnisse darüber, welchen Einfluss die Strukturparameter der verwendeten azobenzolhaltigen Polymere auf die Ausbildung von Oberflächengittern ausüben. Die wenigen Untersuchungen beschränken sich auf die Einflussgrößen Molekulargewicht [18, 22, 26], Azobenzolgehalt [23, 25, 27, 31-33], Polymerarchitektur [34] und den Aufbau der verwendeten Chromophore [23, 35]. Darüber hinaus wurden die meisten publizierten Untersuchungen nicht systematisch durchgeführt: Durch die gleichzeitige Variation mehrerer struktureller Parameter sind die betrachteten Systeme nur schwer vergleichbar.

Obwohl die Eigenschaften der PAPs dem Einsatz in der optischen Datenspeicherung (noch) nicht genügen, sind auf Grund der herausragenden doppelbrechenden Eigenschaften weitere Applikationen denkbar. Es wurde gezeigt, dass sich PAPs hervorragend als Orientierungsschichten für niedermolekulare Flüssigkristalle (LCs) eignen [36]. Dabei kann die Verwendung von PAPs das Orientieren der Flüssigkristalle durch geriebene Polyimidschichten (PI) ersetzen und eine laterale Kontrolle der LC-Ausrichtung ermöglichen [37]. Denkbar ist auch der Einsatz in der optischen Datenspeicherung [36] – nach einem neuen Prinzip, das nicht auf den vorgestellten PAP-DVD- oder Holo-CD-Grundlagen beruht.

2 Aufgabenstellung

Azobenzolhaltige Polymerfilme können durch die Bestrahlung mit polarisierten Laserstrahlen Oberflächenreliefgitter (OFGs) ausbilden. Diese Modulation der Filmoberfläche wird von vielen Parametern - sowohl physikalischen als auch chemischen Ursprungs - beeinflusst. Im Mittelpunkt dieser Arbeit soll die Frage nach der Abhängigkeit des OFG-Bildungsprozesses von bestimmten Struktureigenschaften der verwendeten Materialien stehen. Darüber hinaus soll versucht werden, die photoinduzierte Plastifizierung in azobenzolhaltigen Polymerfilmen unter geeigneten Bedingungen nachzuweisen.

Für die Untersuchung des Bildungsprozesses von OFGs sollen Polymere synthetisiert werden, deren Eigenschaften systematisch durch die Variation bestimmter struktureller Parameter verändert werden. Um eine Vergleichbarkeit gewährleisten zu können, ist es dabei notwendig, Polymerisationstechniken einzusetzen, die es erlauben, maßgeschneiderte Polymere herzustellen. Außerdem müssen die Chromophore definiert mit der Polymerkette verknüpft werden können, damit bestimmte Eigenschaften gezielt variierbar sind. Darüber hinaus ist es von Interesse, wie die Azobenzol-Einheiten mit anderen geeigneten Funktionalitäten in der Polymerkette wechselwirken. Abschließend soll eine Beurteilung der gewählten Einflussgrößen auf die Ausbildung von Oberflächen-gittern erfolgen.

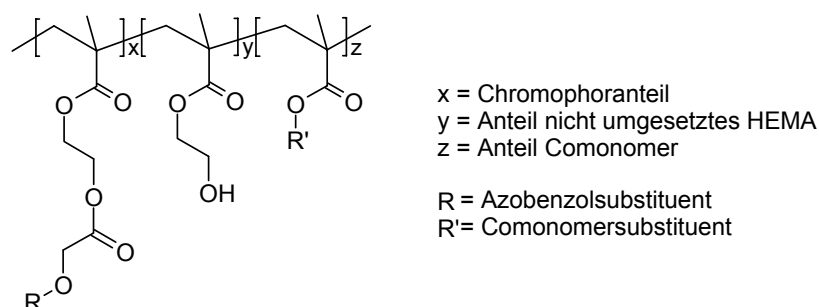
Zur Untersuchung der photoinduzierten Plastifizierung im azobenzolhaltigen Film sollen Polymere mit einer funktionellen Gruppe synthetisiert werden, die über eine geeignete Methode detektierbar ist. Die in die Polymerkette eingebaute Funktionalität muss eindeutig nachweisbar und durch geeignete Techniken löschar sein. Um eine aussagekräftige Detektion zu ermöglichen, ist es weiterhin notwendig, dass die eingebrachte Funktionalität gleichmäßig über alle Polymerketten verteilt ist. Die Diffusion der Polymere kann so als Funktion der Zeit in einem geeigneten physikalischen Experiment verfolgt werden und Aufschlüsse über eine Plastifizierung im azobenzolhaltigen Polymerfilm liefern.

3 Lösungsansatz

Für systematische Untersuchungen zum Einfluss der Materialeigenschaften auf den OFG-Bildungsprozess sollen in dieser Arbeit Polymerreihen in Abhängigkeit von bestimmten Materialeigenschaften synthetisiert werden. Eine notwendige Voraussetzung dafür ist, dass jeweils nur eine Einflussgröße variiert wird, während alle anderen Parameter konstant gehalten werden. Um eine Vergleichbarkeit der Polymerreihen zu ermöglichen, sollen folgende Randbedingungen in der Synthese berücksichtigt werden:

- Alle (Co)polymere verfügen über ein Methacrylatrückgrat (siehe Kapitel 5.2.1, Seite 50)
- Die Struktur des Spacers zwischen Polymer und Chromophor ist immer gleich (siehe Kapitel 6.2, Seite 65)
- Die Azobenzole werden über das Monomer 2-Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) polymeranalog mit einem Prä(co)polymer verknüpft (siehe Kapitel 5.2.1, Seite 50 und Kapitel 6.8, Seite 96)

Um maßgeschneiderte Prä(co)polymere herzustellen, soll die „kontrolliert“-radikalische ATRP-Technik („Atom Transfer Radical Polymerization“) angewendet werden, die eine gezielte Einstellung des Molekulargewichtes erlaubt und Zugang zu niedrigen Polydispersitäten bietet (siehe Kapitel 5.1, Seite 47). Die anschließende polymeranaloge Verknüpfung der Azobenzol-Einheiten mit einem Prä(co)polymer ermöglicht die Darstellung von definierten Polymeren. Darüber hinaus werden durch diese Vorgehensweise Probleme bei der radikalischen Polymerisation von azobenzolhaltigen Monomeren durch den retardierenden Einfluss der Azobenzolgruppe umgangen. Diese Retardierung soll in begleitenden Experimenten für die ATRP separat untersucht werden. Aus den beschriebenen Randbedingungen resultiert ein genereller Polymeraufbau:



Schema 3-1: Grundgerüst der zu synthetisierenden Polymere

In dieser Arbeit sollen die Parameter Molekulargewicht, Funktionalisierungsgrad, Polymerarchitektur und Chromophoraufbau variiert werden. Im Folgenden werden kurz die Synthesestrategien unter Berücksichtigung der in Schema 3-1 (Seite 6) beschriebenen Variablen vorgestellt:

Abhängigkeit vom Molekulargewicht

Das Molekulargewicht ist ein Parameter, von dem erwartet wird, dass er die Bildung der OFGs beeinflusst (siehe Kapitel 4.3.5, Seite 32). Aus diesem Grund sollen Polymere hergestellt werden, in denen alle Variablen des Polymergerüsts konstant gehalten werden (siehe Schema 3-1, Seite 6), jedoch das Molekulargewicht variiert wird. Diese Variation erfolgt über die gezielte Einstellung bestimmter Molekulargewichte in der ATRP.

Abhängigkeit vom Funktionalisierungsgrad

Die OFG-Ausbildung ist vom Azobenzolgehalt der untersuchten Polymere abhängig (siehe Kapitel 4.3.5, Seite 32). Durch die portionsweise Umsetzung eines Präpolymers mit unterschiedlichen Mengen Azobenzol sollen Polymere mit verschiedenen Funktionalisierungsgraden synthetisiert werden (x und y werden variiert, siehe Schema 3-1, Seite 6). Außerdem soll eine Umsetzung mit einem Azobenzol-/Mesogen-Gemisch durchgeführt und dabei die höchstmögliche Absättigung der HEMA-Einheiten angestrebt werden (x und z werden variiert, y bleibt konstant, siehe Schema 3-1, Seite 6). An dieser Polymerreihe soll auch ein möglicherweise auftretender kooperativer Effekt untersucht werden.

Abhängigkeit von der Polymerarchitektur

Die OFG-Ausbildung sollte auch von der Architektur der untersuchten Polymere abhängig sein (siehe Kapitel 4.3.5, Seite 32). Durch die Verwendung spezieller multifunktionaler Initiatormoleküle sollen Prä(co)polymere synthetisiert werden, die sich in ihrem Verzweigungsgrad unterscheiden. Alle anderen in Schema 3-1 (Seite 6) vorgestellten Variablen sowie das Molekulargewicht werden dabei nach Möglichkeit konstant gehalten. Die benötigten multifunktionalen Initiatoren müssen vorher synthetisiert werden.

Abhängigkeit von der Chromophorstruktur

Die Substitution des verwendeten Azobenzolchromophoren übt einen Einfluss auf die OFG-Ausbildung aus (siehe Kapitel 4.3.5, Seite 32). Ausgehend von einem Prä(co)polymer sollen verschieden aufgebaute Azobenzolderivate mit der Polymerkette

verknüpft werden (Variation von R, siehe Schema 3-1, Seite 6). Die verschiedenen Chromophore müssen vorher hergestellt werden.

Weiterhin sollen in dieser Arbeit Polymere synthetisiert werden, die in Untersuchungen zur Plastifizierung azobenzolhaltiger Polymerfilmen eingesetzt werden können. Zu diesem Zweck soll ein Fluoreszenzmarker kovalent mit der Polymerkette verknüpft werden, wodurch eine Detektion ermöglicht wird. Der Nachweis der photoinduzierten Plastifizierung kann dann beispielsweise zeit- bzw. intensitätsabhängig über „Fluorescence Recovery After Photobleaching“ (FRAP)-Experimente geführt werden. Notwendige Voraussetzung für eine Detektion ist, dass sich die spektroskopischen Eigenschaften des Fluoreszenzmarkers nicht mit denen des Azobenzolchromophoren überlagern.

Um einen gleichmäßigen Einbau der Fluoreszenz in die Polymere zu ermöglichen, soll ein kommerziell erhältlicher Fluorophor gezielt mit der Polymer-Endgruppe verknüpft werden. Solche Fluoreszenzmarker finden in der Peptidsynthese Verwendung und sind meist mit reaktiven Gruppen für die Anbindung an primäre Amine – beispielsweise mit einem Succinimid-Ester - ausgestattet. Daraus folgt, dass die Polymer-Endgruppe mit einem primären Amin versehen sein muss. Zur Umsetzung des beschriebenen Konzepts bieten sich prinzipiell zwei Umsetzungswege an, die getestet werden sollen:

Umwandlung der Polymer-Endgruppe

Die Brom-Endgruppe eines via ATRP hergestellten Prä(co)polymers wird in eine Amin-Funktionalität umgewandelt und anschließend der Fluoreszenzmarker über eine polymer-analoge Reaktion eingeführt.

Verwendung eines speziellen Amin-funktionalisierten Initiators

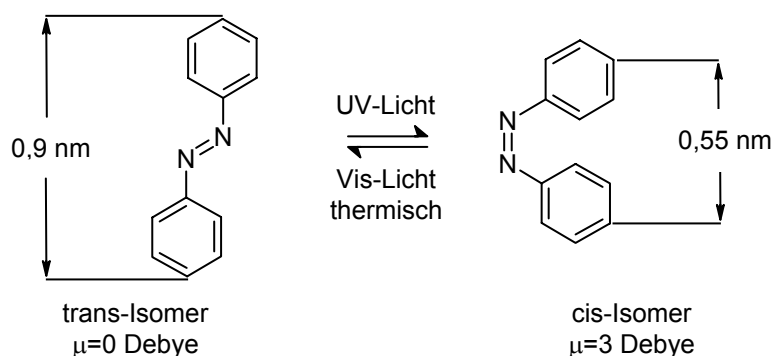
In die Polymerisation wird ein spezieller Initiator, der bereits eine geschützte Amingruppe trägt und in der ATRP nicht störend wirkt, eingesetzt. Nach der Aufarbeitung erfolgt eine polymeranaloge Umsetzung der so eingebrachten Amin-Endgruppe mit dem Fluoreszenzmarker.

4 Grundlagen

4.1 Azobenzol – ein schaltbares Molekül

Azobenzol kann als trans- oder als cis-Isomer auftreten (siehe Schema 4-1). Diese beiden Zustände liegen im Gleichgewicht zueinander vor, wobei das gestreckte trans-Isomer die thermodynamisch stabilere Form darstellt. Von besonderem Interesse ist die Möglichkeit, die Gleichgewichtslage durch Lichteinwirkung gezielt zu beeinflussen und dadurch ein photostationäres Gleichgewicht zu erzeugen [38]: Bestrahlung mit UV-Licht bewirkt eine Isomerisierung in die cis-Form, die thermisch oder durch Beleuchtung mit sichtbarem Licht wieder in die trans-Form überführt werden kann [4]. HARTLEY entdeckte dieses Phänomen, das in Lösung auf einer Kinetik erster Ordnung beruht, bereits 1937 [4, 39].

Mit der Isomerisierung ist eine Änderung des Gesamtdipolmoments verbunden [4]: Im thermodynamisch stabileren trans-Isomer heben sich die Dipolmomente durch die Symmetrie des Moleküls auf, während in der gewinkelten cis-Konformation ein Dipolmoment von ca. $\mu=3$ Debye für unsubstituiertes Azobenzol resultiert. Zudem liegen die beiden Phenylringe auf Grund sterischer Abstoßungen verdreht zueinander vor. Der Abstand der para-ständigen Kohlenstoffatome ist von 0,9 auf 0,55 nm reduziert [40].



Schema 4-1: Photoisomerisierung und damit verbundene Änderungen des Dipolmoments und der Abstände der para-ständigen Kohlenstoffatome im Azobenzol

In der Literatur werden zwei mögliche Abläufe für den Isomerisierungsprozess diskutiert. Es wurden zwei unterschiedliche Mechanismen für die Isomerisierung vorgeschlagen. Dies ist zum einen der „Rotationsmechanismus“, der auf einem Aufbrechen der N=N Doppelbindung beruht und ein relativ großes freies Volumen benötigt [4, 41], und zum anderen der „Inversions-Mechanismus“, der über eine Umhybridisierung der sp^2 -Stickstoffatome in sp -Hybride abläuft, womit die Möglichkeit einer planaren

Umlagerung des Phenylrings gegeben ist. Dieser Vorgang benötigt im Gegensatz zum „Rotationsmechanismus“ weniger freies Volumen [42]. Der thermischen cis-trans-Rückisomerisierung liegt der „Inversionsmechanismus“ zu Grunde, während über die photochemische Isomerisierung widersprüchliche Angaben gemacht werden [43].

UV/Vis-Spektren von Azobenzolen weisen drei charakteristische Banden auf (siehe Abbildung 4-1) [4]: Die stärkste Bande wird dem π - π^* -Übergang zugeordnet. Ihre Lage ist von der Substitution des Moleküls abhängig und liegt meistens im UV-Bereich (300-400 nm). Die Färbung des Azobenzols wird durch die schwache Bande im sichtbaren Spektralbereich bei ca. 450 nm hervorgerufen und ist dem n - π^* -Übergang zugeordnet. Die dritte Absorptionsbande ist der Φ - Φ^* -Übergang bei ca. 270 nm. Dieser Übergang ist in den einzelnen Phenylringen lokalisiert.

Durch das Einstrahlen mit Licht einer Wellenlänge der Bande des π - π^* - bzw. des n - π^* -Übergangs isomerisiert Azobenzol vom trans- zum cis-Isomer bzw. in die entgegengesetzte Richtung von der cis- in die trans-Form. Dabei bildet sich ein von Temperatur und Wellenlänge abhängiges photostationäres Gleichgewicht aus [44].

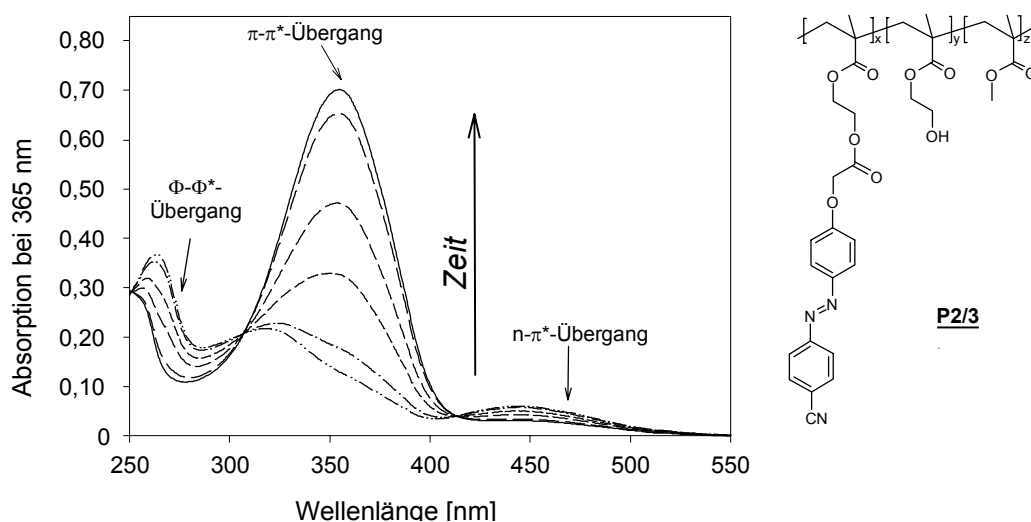


Abbildung 4-1: Zeitabhängige Verfolgung der thermischen cis-trans-Rückisomerisierung an einem in dieser Arbeit hergestellten azobenzolhaltigen Polymer **P2/3** mittels UV/Vis-Spektroskopie

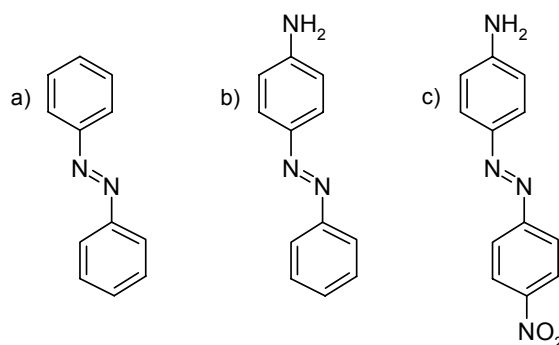
Abbildung 4-1 zeigt die UV/Vis-Spektren der thermischen cis-trans-Rückisomerisierung eines in dieser Arbeit hergestellten Poly(HEMA-co-MMA-co-CPAPAEMA)es **P2/3**¹ in THF, das 30 min mit einer Quecksilberdampflampe der Wellenlänge $\lambda=360$ nm bestrahlt wurde. Dadurch wurde ein photostationäres Gleichgewicht, das stark auf der Seite des

¹ CPAPAEMA steht für 4-((4-Cyanophenylazo)phenoxy)acetoxyethylmethacrylat.

cis-Isomeren liegt, induziert. Da die cis-trans-Rückisomerisierung immer stattfindet, kann durch die Bestrahlung kein reines cis-Isomer erhalten werden, der Anteil ist im photostationären Gleichgewicht jedoch sehr hoch. Als Konsequenz daraus verschwindet der π - π^* -Übergang fast vollständig. Durch zeitabhängige UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen im Anschluss an den Bestrahlungsvorgang wurde im Dunkeln die thermische Intensitätszunahme des π - π^* -Übergangs verfolgt. Die Zunahme der π - π^* -Bande mit der Zeit ist deutlich zu erkennen.

Durch das Anbringen verschiedener Substituenten mit elektronenziehenden bzw. -schiebenden Eigenschaften (Akzeptoren bzw. Donatoren), ist es möglich, die spektroskopischen bzw. elektronischen Eigenschaften von Azobenzol zu verändern. Nach RAU werden Azobenzole in drei Klassen eingeteilt (siehe Schema 4-2) [4]:

- Unsubstituierte Azobenzole, deren π - π^* -Übergang im UV-Bereich bei 300-350 nm liegt. Die thermische cis-trans-Isomerisierung verläuft relativ langsam und liegt im Bereich von Stunden bzw. Tagen, so dass die cis-Konformation mit chromatographischen Methoden abgetrennt werden kann [45].
- Amino-Azobenzole, die in ortho- oder para-Stellung mit einem Elektronendonator substituiert sind: Daraus ergibt sich eine Verschiebung des π - π^* -Übergangs zu höheren Wellenlängen bis in die spektrale Nähe des n - π^* -Übergangs. Die thermische cis-trans-Rückrelaxation verläuft schneller als im unsubstituierten Azobenzol.
- Azobenzole des Pseudostilben-Typs, die eine „push-pull“-Substitution aufweisen, d.h. mit einem Elektronenakzeptor und -donator ausgestattet sind: Moleküle dieses Typs besitzen eine stark in den langwelligen Bereich verschobene π - π^* -Bande. Die Lebensdauer des cis-Isomeren ist sehr kurz und liegt im Bereich von Millisekunden.



Schema 4-2: Azobenzol-Klassen nach RAU: a) Azobenzol-, b) Amino-Azobenzol sowie c) Pseudostilben-Typ

Die ausgeprägten Veränderungen der spektroskopischen Eigenschaften in den Klassen der Amino-Azobenzole bzw. Pseudostilbene beruhen auf der starken Delokalisierung der Elektronenkonfiguration der N=N-Doppelbindung durch die Substituenten. Der Chromophor erhält dadurch zusätzlich ein starkes permanentes Dipolmoment, was beispielsweise für die Ausrichtung der Moleküle unter Bestrahlung in Lösung oder im Film interessant ist.

4.1.1 Photoreorientierung im azobenzolhaltigen Polymerfilm

Bereits 1957 wurde eine Arbeit zur Veränderung der physikalischen Eigenschaften einer aromatischen Azobenzol-Komponente (Kongo-Rot) unter Bestrahlung mit polarisiertem Licht veröffentlicht [46]. 1984 gelang es TODOROV et al. erstmals, in einem azobenzolhaltigen Polymerfilm durch die Bestrahlung mit polarisiertem Licht doppelbrechende Eigenschaften zu induzieren [47]. Durch Bestrahlung eines dünnen Films (einer Dicke von ca. 100 nm) aus dem amorphen Material Polyvinylalkohol mit beigemischem Chromophoren Methylorange (0,06 Mol%) wurde eine Ausrichtung der Azobenzole senkrecht zur Lichtpolarisation induziert, die in Dichroismus-Messungen nachgewiesen wurde. Direkt im Anschluss an den Bestrahlungsvorgang wurde eine thermische Rückrelaxation der Chromophore in den isotropen Zustand beobachtet und die licht-induzierte Doppelbrechung ging wieder verloren. Eine deutlich höhere Stabilität konnte durch eine thermische Vorbehandlung des Films (30 Minuten bei 80°C) erreicht werden. In diesem Fall wurde nach dem Abschalten der Lichtquelle eine Anisotropie im Film über mehrere Tage beobachtet. Gründe für diesen Effekt wurden nicht genannt. NATANSOHN et al. vermuteten jedoch, dass durch die thermische Vorbehandlung eine Vernetzung herbeigeführt wurde, was zu einer Stabilisierung der photoinduzierten Ordnung führen kann [48].

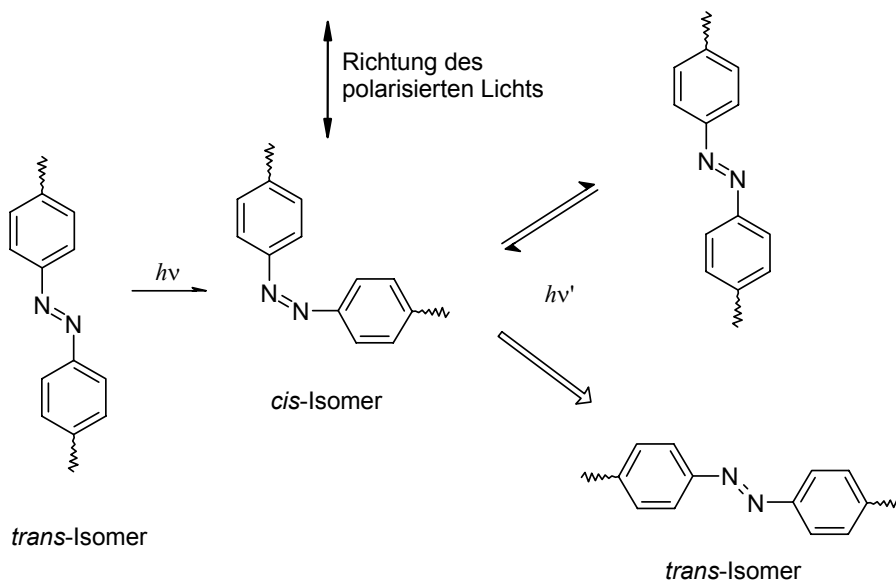
TODOROV et al. nutzten in ihren Experimenten das Prinzip der Photoreorientierung aus: Die Photoisomerisierung von Azobenzolen ist unter der Verwendung von polarisiertem Licht einer bestimmten Wellenlänge winkelabhängig. Dadurch ist die Wahrscheinlichkeit W_f der Absorption eines Photons und einer Photoisomerisierung aus dem trans- in den cis-Zustand gegeben durch die vereinfachte Gleichung 4-1.

$$W_{f \leftarrow i} \propto \cos^2 \Theta_{ip}$$

Gleichung 4-1

Dabei stellt $\Theta_{\mu p}$ den Winkel zwischen dem Dipolmoment des Chromophoren und dem elektrischen Feldvektor des Lichts dar. Die photoinduzierte Übergangswahrscheinlichkeit $\text{trans} \rightarrow \text{cis}$ für die Chromophore am größten, deren Übergangsdipolmoment parallel zum elektrischen Feldvektor liegt ($\cos^2 0 = 1$) und verschwindet für Moleküle, die senkrecht dazu ausgerichtet sind ($\cos^2 90 = 0$). So ausgerichtete Chromophore sind für das einfallende Licht nicht mehr detektierbar [16].

Die Chromophore, deren Dipolmomente parallel zum Feldvektor des eingestrahnten Lichts liegen, werden zu einer trans-cis Photoisomerisierung angeregt. Anschließend erfolgt die Rückisomerisierung (durch thermische Relaxation oder lichtinduziert), wobei die Moleküle eine neue Position einnehmen können. Die Azobenzole, die parallel zur Lichtpolarisation liegen, können erneut zu einer Photoisomerisierung angeregt werden, während eine Lage senkrecht zum elektrischen Feldvektor des einfallenden Lichts weitere Isomerisierungsschritte ausschließt. In diesem Fall wurde der Chromophor photoreorientiert (siehe Schema 4-3). Mit fortschreitender Bestrahlungszeit ordnen sich immer mehr Azobenzole senkrecht zur Lichtpolarisation an. Für einen effektiven Photoreorientierungsprozess sollte die Lebensdauer des cis -Zustandes relativ kurz sein, damit möglichst viele Isomerisierungszyklen pro Zeiteinheit durchlaufen werden können.

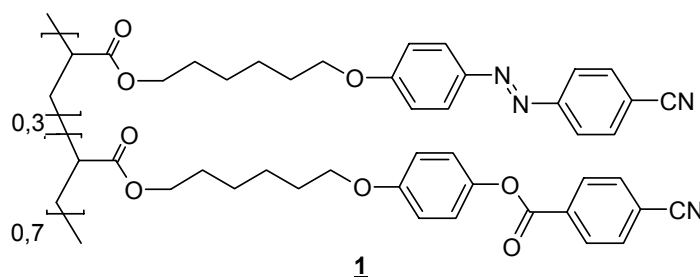


Schema 4-3: Photoreorientierung von Azobenzol durch Bestrahlung mit polarisiertem Licht

4.1.2 Azobenzolhaltige Polymere für holographische Datenspeicher

Als Initiator für die umfangreiche Forschung auf dem Gebiet der optischen Datenspeicherung gelten neben den Veröffentlichungen von TODOROV et al. [47, 49, 50] die

Arbeiten von WENDORFF et al. aus dem Jahr 1987, die erstmals eine langzeitstabile Orientierung der Azobenzol-Einheiten in einem flüssigkristallinen Material nachwiesen. Im Gegensatz zu TODOROV et al. lag der Chromophor kovalent an der Seitenkette angebunden vor [51, 52]. WENDORFF et al. gelang es, in einen dünnen Film eines flüssigkristallinen Polyesters mit einer para-Nitroazobenzolseitenkette Informationen einzuschreiben [51]. In einem weiteren Experiment wurde ein Copolymer **1** mit para-Cyanoazobenzol- bzw. para-Cyanophenylbenzoat-Seitenketten verwendet (siehe Schema 4-4) [52].



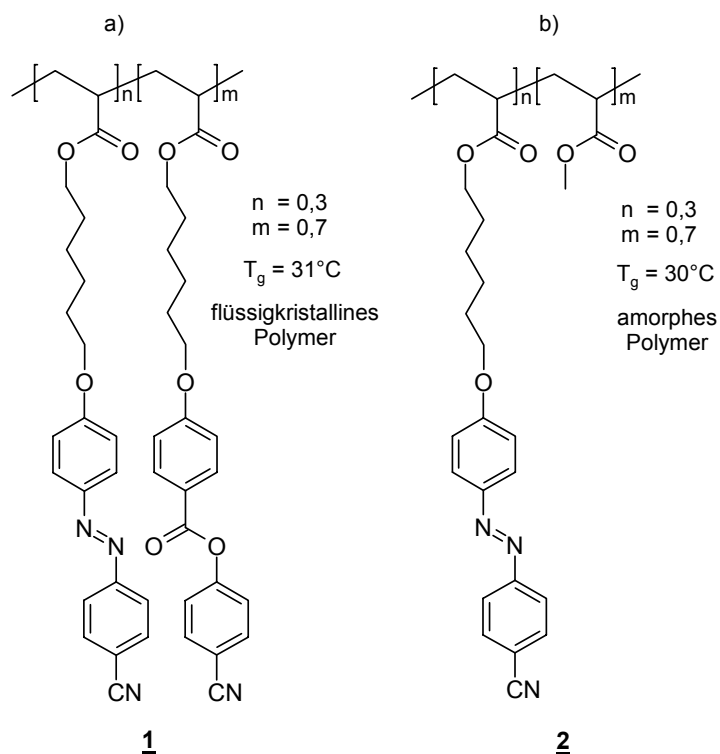
Schema 4-4: Von WENDORFF et al. in Untersuchungen zur optischen Datenspeicherung eingesetztes flüssigkristallines, azobenzolhaltiges Copolymer **1** [52]

Dieses System zeigte bei einem Anteil von 30 Mol% Azobenzol eine flüssigkristalline Phase. Der Polymerfilm wurde in einem elektrischen Feld in eine Vorzugsrichtung ausgerichtet, anschließend mit einem Argonlaser polarisiert bestrahlt und so eine Änderung des Brechungsindex induziert [51, 52]. Zum Löschen der so eingeschriebenen Informationen kann das Polymer über den Klärpunkt der flüssigkristallinen Phase erhitzt werden, wodurch sich die Chromophore wieder isotrop verteilen [52].

Zu Beginn der Arbeiten auf dem Gebiet der Photoreorientierung von Azobenzolen, die kovalent an Polymere gebunden sind, wurden fast ausschließlich flüssigkristalline azobenzolhaltige Materialien verwendet, obwohl auch in amorphen Polymeren bereits eine Doppelbrechung induziert werden konnte [47, 53]. Zum Verständnis einer effektiven Photoreorientierung wurde die Existenz langer Spacer zwischen Haupt- und Seitenkette vorausgesetzt, die eine gewisse Flexibilität für den Photoreorientierungsprozess zur Verfügung stellen.

Um den Unterschied zwischen flüssigkristallinen und amorphen Materialien zu untersuchen, synthetisierten WIESNER et al. ein flüssigkristallines und ein amorphes Acrylat-Polymer **1** und **2** mit langen Spacern, deren Glastemperaturen sich nur

geringfügig unterscheiden und jeweils in Nähe der Raumtemperatur liegen (siehe Schema 4-5) [54].

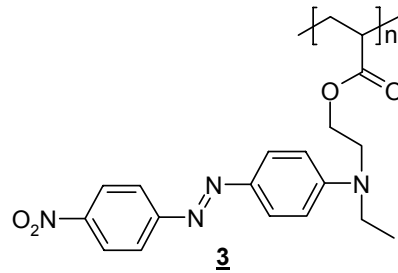


Schema 4-5: Von WIESNER et al. zur Stabilität der photoinduzierten Photoreorientierung untersuchtes a) flüssigkristallines **1** und b) amorphes Copolymer **2** [54]

Es wurde eine bessere Stabilität der photoinduzierten Reorientierung im flüssigkristallinen Copolymer **1** gefunden. Der Grund dafür ist die Ausbildung von geordneten Domänen, die eine induzierte Doppelbrechung auch bei einer Glas temperatur nahe der Raumtemperatur stabilisieren können. Im amorphen Material **2** wurde eine schlechtere Stabilität der photoinduzierten Reorientierung registriert. Dies ist auf die niedrige Glas temperatur zurückzuführen, wodurch eine schnellere Relaxierung der Chromophore in den isotropen Zustand ermöglicht wird. Als Bedingung für eine stabile Anisotropie in amorphen Materialien wurde eine ausreichend hohe Glas temperatur postuliert [54].

NATANSOHN et al. synthetisierten und untersuchten ein amorphes azobenzolhaltiges Seitenkettenpolymer **3** und zeigten erstmals, dass langkettige Spacer zwischen der Hauptkette und dem Chromophoren keine notwendige Voraussetzung für eine effektive Photo-reorientierung sind [6]. Das Material **3** weist lediglich einen C2-Spacer auf und zeigt keine flüssigkristallinen Eigenschaften (siehe Schema 4-6, Seite 16). Daraus resultiert eine hohe Glas temperatur von 91°C , die eine Stabilisierung der induzierten

Photoreorientierung gewährleistet [6]. Es wurden maximale Doppelbrechungswerte von $\Delta n = 0,08$ erreicht. Ebenfalls neu war das Konzept des optischen, punktuellen Löschs: Im Gegensatz zu flüssigkristallinen Materialien, deren Anisotropie durch das Erhitzen über den Klärpunkt nur vollständig gelöscht werden kann, gelang es, Bereiche der Probe gezielt mit zirkular polarisiertem Licht bei Raumtemperatur zu löschen. Anschließend konnte erneut die maximale Doppelbrechung eingeschrieben werden [6].



Schema 4-6: Von NATANSOHN et al. für Untersuchungen zur optischen Datenspeicherung synthetisiertes amorphes, azobenzolhaltiges Polymer **3** [6]

Der Vergleich von amorphen mit flüssigkristallinen azobenzolhaltigen Polymeren im Hinblick auf die optische Datenspeicherung ist relativ komplex. Kurze Spacer in amorphen Materialien erhöhen die Glasstemperatur und damit die Stabilität der induzierten Anisotropie, schränken jedoch die Beweglichkeit der Chromophore im Film ein und erschweren die Bildung einer photoinduzierten Doppelbrechung. Deren Werte bleiben deutlich hinter denen von semi- oder flüssigkristallinen Substanzen (Δn bis zu 0,25) zurück [5]. In Materialien mit kristallinen Domänen dauert es jedoch länger, bis die maximale Doppelbrechung erreicht wird. Zudem ist es notwendig, zum Löschen der induzierten Doppelbrechung die Probe über den Klärpunkt zu erhitzen, um die Ausrichtung der flüssigkristallinen Domänen zu zerstören. Folglich kann in einem Löschvorgang nur die komplette Information überschrieben werden. Amorphe Polymere können ebenfalls thermisch oberhalb der Glasstemperatur gelöscht werden. Von technischem Vorteil ist jedoch, dass mittels zirkular polarisierter Bestrahlung unterhalb der Glasstemperatur in kurzer Zeit gezielt Bereiche überschrieben werden können [5]. Darüber hinaus sind hohe Glasstemperaturen amorpher Materialien eine Grundvoraussetzung für technische Anwendungen, um die Langzeitstabilität der geschriebenen Informationen im Speichermedium zu gewährleisten.

4.1.3 Kooperative Effekte in azobenzolhaltigen Polymeren

Der Einbau von durch Licht nicht ansprechbaren mesogenen Seitengruppen (Phenylbenzoate, Benzamide, Biphenyle u.a.) kann die photoinduzierte Doppelbrechung in azobenzolhaltigen Seitenkettenpolymeren verstärken. Dieser kooperative Effekt wurde zuerst in flüssigkristallinen Materialien nachgewiesen und beruht auf einem verstärkenden sowie stabilisierenden Einfluss der Mesogene, die den photoinduzierten Reorientierungsvorgängen der Azobenzol-Einheiten folgen. Idealerweise verfügen die mesogenen Einheiten über eine ähnliche Struktur wie die verwendeten Azobenzole. Unter polarisierter Bestrahlung folgen die Mesogene den Chromophoren, um eine thermodynamisch günstige Position einzunehmen [5].

Zuerst existierten widersprüchliche Angaben über den kooperativen Effekt in flüssigkristallinen Materialien ober- bzw. unterhalb der Glas-temperatur. ANDERLE et al. beobachteten, dass die mesogene Gruppe nur oberhalb der Glas-temperatur kooperativ reorientiert wird, während im Glaszustand nur die Azobenzole ausgerichtet werden können („Molecular Addressing“, siehe Abbildung 4-2) [55].

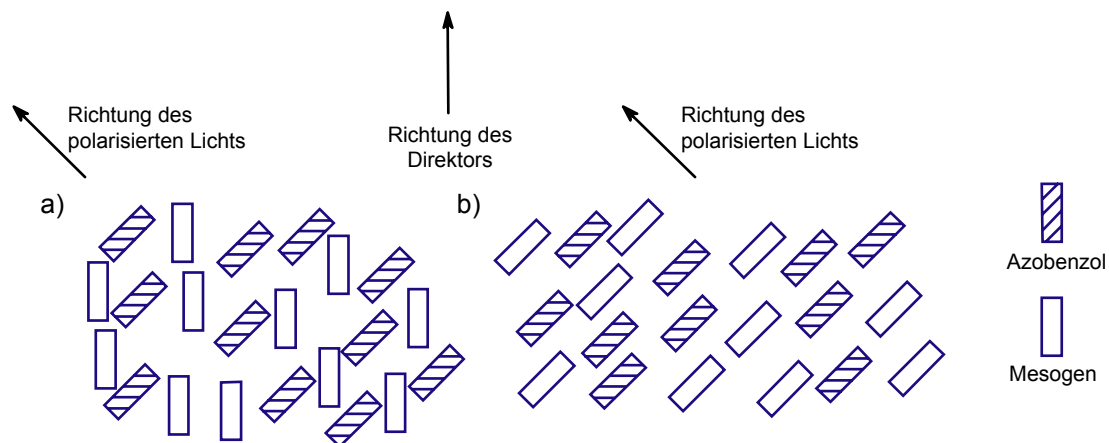


Abbildung 4-2: „Molecular Addressing“ in flüssigkristallinen Polymeren nach einem Vorschlag von ANDERLE et al. a) unterhalb und b) oberhalb der Glas-temperatur [55]

Mehrere Arbeitsgruppen zeigten jedoch, dass eine kooperative Reorientierung der Mesogene in flüssigkristallinen Polymeren sowohl unter-, als auch oberhalb der Glas-temperatur möglich ist. Der Nachweis wurde über polarisierte IR-Spektroskopie geführt [56-58]. Diese Erkenntnis legt die Vermutung nahe, dass auch in amorphen Polymeren kooperative Effekte existieren. MENG et al. wiesen dies mit einer Copolymer-serie **4** aus polaren Azobenzol- und polaren Phenylbenzoatcomonomeren (siehe Schema 4-7, Seite 19) nach. Die Chromophoranteile in **4** variierten von 0–100% [59].

Unter der Annahme, dass die Doppelbrechungswerte linear mit dem Azobenzolgehalt steigen, stellten sie fest, dass die Doppelbrechung in **4** bereits bei einem Azobenzolanteil von ca. 40% einen Wert erreicht hatte, der einem ca. 100%-igen Azobenzolanteil entspricht (siehe Abbildung 4-3). Die einzige Ursache für diesen unerwarteten Verlauf sind die nicht isomerisierbaren mesogenen Einheiten, die der Photoreorientierung der Chromophore folgen und dadurch die Doppelbrechung verstärken bzw. stabilisieren [59]. Die Bewegung der mesogenen Seitenketten im Einklang mit den Azobenzol-Einheiten wurde mittels polarisierter IR-Spektroskopie nachgewiesen [60].

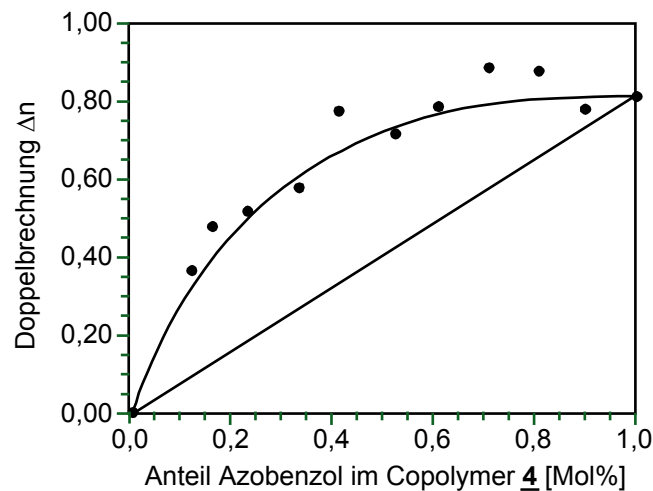
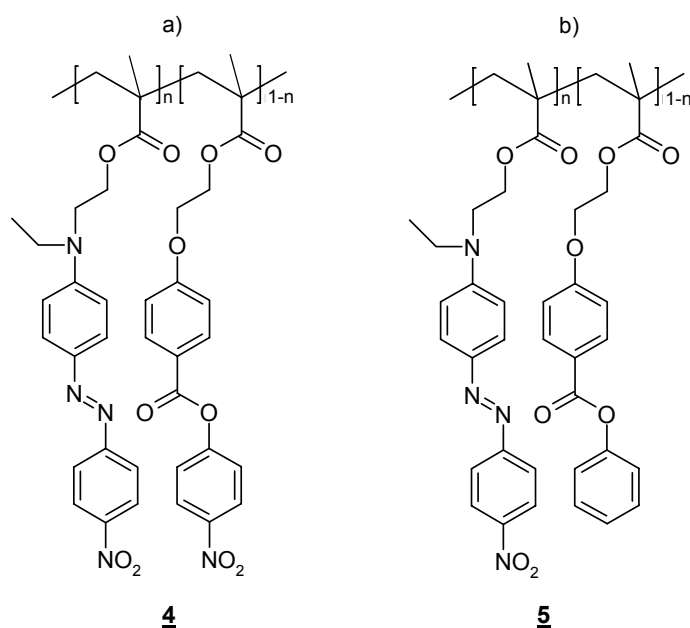


Abbildung 4-3: Die Polymerserie **4** liefert bereits für einen ca. 40%-igen Anteil Azobenzol im Copolymer einen Doppelbrechungswert in Höhe eines ca. 100%-igen Azobenzolgehaltes [59]

Die Frage nach der treibenden Kraft der kooperativen Reorientierung in amorphen Polymeren beantworteten NATANSOHN et al. durch den Vergleich der oben beschriebenen Copolymerserie **4** mit einer Copolymerserie **5**, deren Mesogen unsubstituiert ist (siehe Schema 4-7, Seite 19) [61]. Der Unterschied zwischen **4** und **5** liegt in der Polarität der Mesogene: Die mesogene Seitenkette in **4** besitzt durch die Nitro-Substitution ein größeres Dipolmoment (7D) als das unsubstituierte Analogon **5** (0,95D) [61].



Schema 4-7: Von NATANSOHN et al. untersuchte Copolymerserien **4** und **5**: a) Azobenzol- und Mesogenseitenkette in **4** tragen einen polaren Substituenten und b): nur die Azobenzolseitenkette in **5** trägt einen polaren Substituenten [61]

Die unter polarisierter Bestrahlung ermittelten Doppelbrechungswerte zeigen für **5** eine lineare Abhängigkeit vom Azobenzolgehalt, während **4** bereits frühzeitig eine Doppelbrechung erreicht, die einem ca. 100%-igen Azobenzolanteil entspricht (siehe Abbildung 4-4). Das unpolare Mesogen in **5** übt folglich keinen Einfluss auf die induzierte Doppelbrechung aus, weil es nicht mitorientiert wurde, während sich die polare mesogene Einheit in **4** im Einklang mit den Azobenzol-Seitenketten bewegt [61].

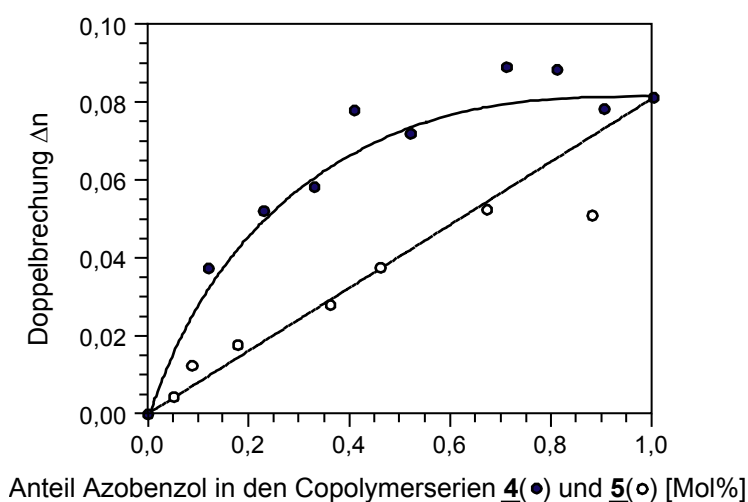


Abbildung 4-4: Auftragung der ermittelten Doppelbrechung über den molaren Azobenzolanteilen in den Polymerserien **4** und **5** [61]

Nach NATANSOHN et al. sind die polaren Wechselwirkungen zwischen den Dipolen der Azobenzol- mit den Mesogenseitenketten für einen auftretenden kooperativen Effekt verantwortlich. Die Moleküle versuchen sich so anzuordnen, dass sich die verschiedenen Dipole aufheben und ein elektrisch neutraler Film entsteht. Der Nachweis für die Mitorientierung der mesogenen Seitenketten wurde durch zeitabhängige polarisierte IR-Spektroskopie geführt [61]. Dabei wurde durch die Bestrahlung mit linear polarisiertem Licht nachgewiesen, dass sich in **5** die unpolaren Phenylbenzoat-Einheiten im Vergleich zu den polaren Azobenzolgruppen nur geringfügig ausrichten, während sich der induzierte Ausrichtungsgrad zwischen den polaren Azobenzol- und den polaren Nitro-substituierten Phenylbenzoat-Einheiten in **4** nur gering unterscheidet [61]. Mit dieser Erkenntnis lässt sich belegen, warum ANDERLE et al. in ihren verwendeten flüssigkristallinen Systemen nur oberhalb von T_g einen kooperativen Effekt beobachten konnten: Genau wie in **5** war nur eine Seitenketten-Komponente mit einem polaren Substituenten ausgestattet [55]. Das von ANDERLE et al. beobachtete „Molecular Addressing“ tritt folglich auf, wenn eine oder beide Komponenten eine zu geringe Polarität aufweisen, um eine Wechselwirkung der Dipole im Film aufzubauen [61].

NATANSOHN et al. wiesen ebenfalls nach, dass die Doppelbrechung pro Azobenzolmolekül in **4** und **5** mit zunehmendem Farbstoffgehalt (und abnehmendem Anteil der mesogenen Komponente) im Copolymer sinkt (siehe Abbildung 4-5). Chromophore ohne direkte identische Nachbarn haben mehr „Bewegungsfreiheit“ und werden nicht durch benachbarte Dipole behindert. Es ist jedoch deutlich zu erkennen, dass sich für die Polymerserie **4** mit den beiden polaren Seitenketten bei geringen Azobenzolanteilen deutlich höhere Doppelbrechungswerte ergeben [60].

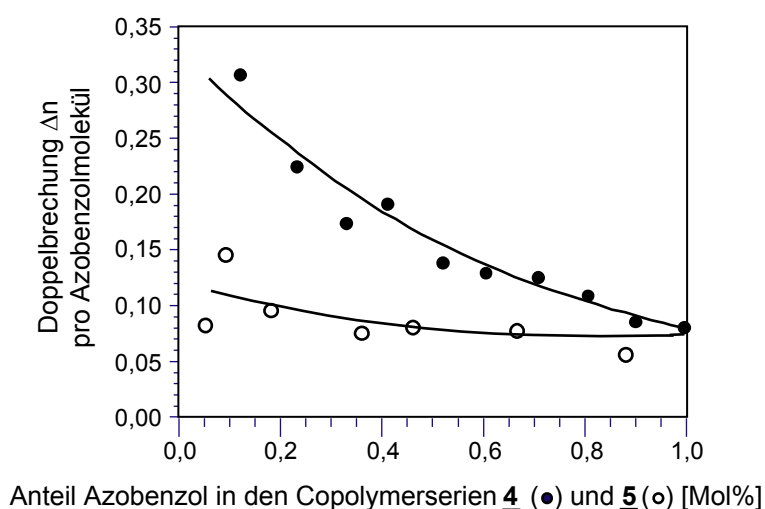


Abbildung 4-5: Doppelbrechungsanteil pro Azobenzolmolekül über dem molaren Azobenzolgehalt in den Copolymeren **4** und **5** [61]

4.2 Photoadressierbare Polymere für Datenspeicher

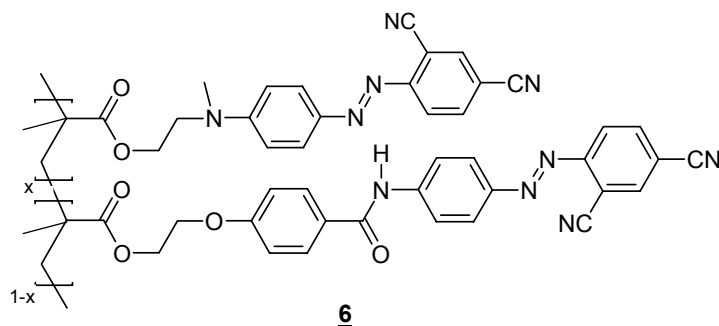
Ab Mitte der 90er Jahre intensivierte die BAYER AG im Rahmen eines BMBF-Projekts bzw. einer konzerninternen Machbarkeitsstudie ihre Anstrengungen zur Entwicklung von Datenspeichern auf der Basis von azobenzolhaltigen Polymeren (PAPs). Die Anforderungen an ein PAP-Material für die kommerzielle Datenspeicherung sind relativ anspruchsvoll. Vom chemischen Standpunkt aus sollten die PAPs

- eine hohe Doppelbrechung (Δn)
- eine gute Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln
- eine hohe thermische- und Zeitstabilität des induzierten Effekts
- eine amorphe Struktur, aber nicht zu amorph (potenziell flüssigkristallin)
- eine hohe Glastemperatur (T_g)
- und eine Reversibilität des Schreibens und Auslesens von Daten

gewährleisten. Mit der Einführung der (chemisch nicht sehr exakt formulierten) Dreikernsysteme wurde ein System entwickelt, das sehr gute Eigenschaften zeigt. Das Konzept hinter dieser Stoffklasse ist, die Azobenzol-Einheit und das durch Licht nicht ansprechbare Mesogen in einem „Dreikernsystem“ zusammenzufassen und dadurch kooperative Effekte zur Verstärkung bzw. Stabilisierung der Doppelbrechung zu etablieren (siehe Schema 4-8) [62, 63]. Die Struktur der PAPs kann vielfältig variiert werden. Bestimmte Substitutionsmuster ermöglichen dabei sehr gute doppelbrechende Eigenschaften [64]. Die Azobenzol-Einheiten werden an (Meth)acrylatmonomere angebunden, die anschließend polymerisiert werden. Neben Homo- können so auch Copolymere aufgebaut werden, in denen die zweite Seitenkette einfach oder doppelt mit einer Azobenzol-Einheit funktionalisiert ist [63]. In dem BAYER-Projekt wurde nachgewiesen, dass die starke Kooperativität der reinen Azobenzol- mit den mesogenen „Dreikern“-Seitenketten einen entscheidenden Einfluss auf die Polymereigenschaften bzw. die erreichbaren Doppelbrechungen ausübt [8].

Sehr gute Doppelbrechungs- und Temperaturstabilitätseigenschaften zeigt die Copolymerreihe **6**, die aus einer „Dreikern“- und einer Azobenzolseitenkette aufgebaut ist (siehe Schema 4-8, Seite 22). Durch die kurzen Spacer, die Dicyanosubstitution und die Amidbindung (Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen) besitzen die

Copolymere sehr hohe Glastemperaturen, hohe Dipolmomente und amorphe Strukturen, die bei geringen Chromophorgehalten flüssigkristallin sind [8].



Schema 4-8: Struktur der PAP-Copolymerserie **6** bestehend aus einer „Dreikern“- und einer Azobenzolseitenkette [8]

Die Eigenschaften von der PAP-Copolymerserie **6** sind in Tabelle 4-1 zusammengefasst. Für einen Chromophorgehalt (hier wird nur die reine Azobenzolseitenkette betrachtet) von 40% wurde ein Maximum der Doppelbrechung von $\Delta n = 0,23$ ermittelt [9], was mit den Erkenntnissen von NATANSOHN et al. übereinstimmt, die ähnliche Kooperativitäten beobachteten (siehe Kapitel 4.1.3, Seite 17) [61]. Absolut betrachtet weist die untersuchte Copolymerserie **6** jedoch deutlich höhere Doppelbrechungswerte als vorher in der Literatur vorgestellte amorphe Systeme auf [61].

Tabelle 4-1: Eigenschaften der PAP-Copolymerserie **6**

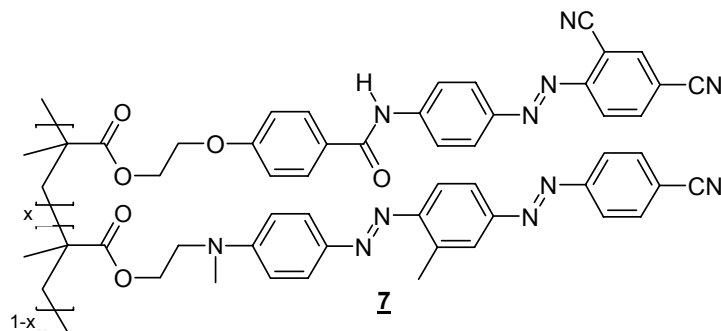
Chromophorgehalt x [%]	Doppelbrechung Δn	Phasenverhalten
0	0,10	g 149 lc 249 i
10	0,12	g 149 lc 259 i
20	0,14	g 149 lc ₁ 228 lc ₂ 255 i
30	0,15	g 148 lc ? ² i
40	0,23	g 143 i
100	0,11	g 122 i

Den Zugang zu noch höheren Brechungsindexmodulationen bietet der thermische Gain-Effekt. Durch kontrolliertes Aufheizen bis in den Bereich der Glastemperatur ($T_g = 148^\circ\text{C}$) kann der Wert der Beugungseffizienz im Polymerfilm um den Faktor 5 gesteigert werden. Der Grund dafür ist die kollektive Ausrichtung der mesogenen Seiten-

² Dieses Polymer ist flüssigkristallin, der Temperaturbereich der flüssigkristallinen Phase ist jedoch nicht angegeben.

gruppen, was durch die Zunahme des freien Volumens bei höheren Temperaturen ermöglicht wird. So wird eine nahezu freie Beweglichkeit der Mesogene herbeigeführt. Die holographisch eingeschriebene Orientierung wirkt dabei als Nukleationskeim für den Gain-Prozess. Oberhalb der Glas temperatur nimmt die Effizienz wieder ab, da der Ordnungsgrad in der flüssigkristallinen Phase sinkt. In amorphen Systemen werden keine Gain-Effekte beobachtet, weil die Ordnung in der Probe bei einer Temperaturerhöhung über T_g viel schneller verloren geht und der isotrope Zustand generiert wird [8, 9]. Durch den Gain-Effekt ist es möglich, den Schreibprozess stark zu verkürzen, weil geringe Beugungseffizienzen um mehr als den Faktor 100 verstärkt werden können [9]. Ein weiterer Pluspunkt ist die sehr gute Temperatur-Langzeitstabilität dieser Materialien: In das Copolymer mit einem 10%-igen Chromophorgehalt lässt sich eine Doppelbrechung einschreiben, deren Beugungseffizienz auch nach vierwöchiger Lagerung bei 160°C erhalten bleibt. Das bedeutet aus energetischer Sicht, dass der Zustand durch Potentialbarrieren, die weit größer als kT sind, gegenüber dem (isotropen) Ausgangsmaterial stabilisiert wird [8].

Die Untersuchungen im Rahmen des BMBF-Projekts zeigten, dass die Kombinationen „Amid+Azo“ und „Azo+Azo“ zu sehr hohen Doppelbrechungen führen. Dabei wurden Spitzenwerte von $\Delta n = 0,45\text{--}0,50$ für die PAP-Copolymerserie **7** bestehend aus einer „Dreikern“- und einer Diazobenzolseitenkette erzielt (siehe Schema 4-9).



Schema 4-9: Die PAP-Copolymerserie **7** liefert Spitzenwerte in der Doppelbrechung

Die Möglichkeiten des Einsatzes in wiederbeschreibbaren optischen Datenträgern bzw. holographischen (Massen)speichern wurde mit den PAP-Copolymerserien **6** und **7** nachgewiesen [65, 66]. Dennoch gelang es nicht, eine optische PAP-DVD mit einer Kapazität von bis zu 40 GB oder den holographischen Massenspeicher (bis 1000 GB) [10, 11] zu realisieren. Die Gründe sind nicht publiziert worden, im Fall der optischen PAP-DVD könnten marktstrategische Gründe ausschlaggebend gewesen sein (siehe Kapitel 1, Seite 1). Für einen holographischen Massenspeicher entsprechen die Material-

eigenschaften noch nicht den Anforderungen. Um akzeptable Speicherdichten zu erreichen, sind Schichtdicken von mehreren Millimetern notwendig, was Schwierigkeiten in der Durchlässigkeit des Aufzeichnungsmaterials („Optische Dichte“) nach sich zieht und nur durch stärkere (und damit teurere Laser) umgangen werden kann [13]. Ein Kompromiss zwischen der Materialdicke und der optischen Dichte könnte die Verwendung von Blockcopolymeren, aufgebaut aus Sequenzen mit PAP-Einheiten und unfunktionalisiertem Polymer, sein. Die Aufgabe des unfunktionalisierten Blocks ist dabei die Einstellung der optischen Dichte [13, 67]. Ein weiterer Grund für die bisher nicht vollzogene Markteinführung könnte die unerwartete Ausbildung von OFGs in den azobenzolhaltigen Materialien sein, die das Auslesen der geschriebenen Daten stark erschwert [13].

4.3 Oberflächenreliefgitter in azobenzolhaltigen Polymeren

Die Bildung von Oberflächenreliefgittern (OFGs) in azobenzolhaltigen Polymeren wurde 1995 von den Arbeitsgruppen NATANSOHN und TRIPATHY unabhängig voneinander publiziert [14, 15]. Beide Arbeitsgruppen entdeckten, dass sich durch die Bestrahlung mit interferierenden polarisierten Laserstrahlen in einem holographischen Experiment auf azobenzolhaltigen Polymerfilmen Oberflächenmodulationen ausbilden können. Diskrepanzen zwischen der theoretisch zu erwartenden Beugungseffizienz eines holographischen Orientierungsgitters im Polymerfilm und den ermittelten Werten veranlassten NATANSOHN et al., die Probenoberfläche genauer zu untersuchen: Sie fanden ein sinusförmiges Relief auf der Oberfläche [14]. Neben der photoinduzierten Reorientierung der Chromophore und der damit verbundenen Ausbildung eines Orientierungs- oder Volumengitters im Film hatte weit unterhalb der Glasstemperatur ein bemerkenswert massiver Massetransport im Mikrometermaßstab stattgefunden.

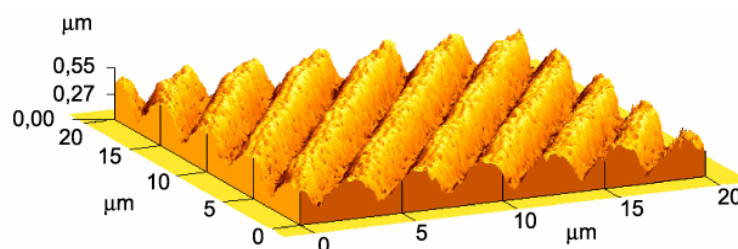


Abbildung 4-6: Typisches OFG eines im Rahmen der vorliegenden Arbeit synthetisierten azobenzolhaltigen Poly(2-Hydroxyethylmethacrylat)s

Die Bildung von OFGs steht in unmittelbarem Zusammenhang mit der Fähigkeit des Azobenzols, unter polarisierter Bestrahlung wiederholte trans-cis-trans-Isomerisierungszyklen zu durchlaufen [25]. Bei anderen isomerisierbaren Molekülen wie Stilbenen oder Iminen tritt keine OFG-Bildung auf. Möglicherweise ist das für die Isomerisierung benötigte größere freie Volumen dieser Moleküle (ca. 224 \AA^3) im Vergleich zum Azobenzol (127 \AA^3) dafür verantwortlich [23]. OFGs lassen sich nicht nur in amorphen bzw. flüssigkristallinen azobenzolhaltigen Polymerfilmen erzeugen, sondern auch in azobenzolhaltige Langmuir-Blodgett-Filme [68] oder in Gele [69] einschreiben. Die Azobenzol-Einheit ist dabei jeweils kovalent mit der Polymerkette verknüpft. OFGs können ebenfalls in selbstorganisierende Filme, in denen niedermolekulare Azobenzolmoleküle durch elektrostatische Anziehungen zusammengehalten werden, eingeschrieben werden [70].

Versuche, OFGs in „Guest-Host“-Systeme mit beigemischtem niedermolekularem Azobenzol zu realisieren, liefern jedoch keine oder nur geringe Modulationstiefen [28]. Andererseits ist es möglich, die Effizienz der OFG-Ausbildung durch das Einmischen von niedermolekularen Mesogenen zu einer azobenzolhaltigen Polymermatrix zu steigern [71, 72].

Generell sind die erzeugten Oberflächenmodulationen bei einer Lagerung der Polymere unterhalb der Glastemperatur langzeitstabil. Durch das Heizen in Temperaturbereiche oberhalb des Glasübergangs werden die Gitter gelöscht. In amorphe Polymere eingeschriebene OFGs können auch optisch durch Bestrahlung mit zirkular polarisiertem Licht überschrieben werden [17]. Die Bildung von Oberflächenmodulationen in azobenzolhaltigen Polymeren ist reversibel. Durch erneutes Bestrahlen nach einem Löschvorgang lassen sich die OFGs wieder herstellen [17].

4.3.1 Herstellung und Detektion von OFGs

Oberflächenreliefgitter werden in einem holographischen Experiment durch Bestrahlen eines azobenzolhaltigen Polymerfilms, der auf ein transparentes Substrat aufgeschleudert wurde, hergestellt. Der typische Aufbau eines holographischen Experiments ist in Abbildung 4-7 (Seite 26) skizziert [16]. Als Bestrahlungsquelle werden Laser eingesetzt, deren Wellenlängen die Azobenzolchromophore zu wiederholten trans-cis-trans-Isomerisierungszyklen anregen. Typischerweise werden grüne Argonlaser (mit einer Wellenlänge von 488 oder 514 nm) verwendet.

Das Schreiblicht wird an einem nicht polarisierenden Strahlteilerwürfel (st) in zwei Strahlen aufgespalten und über Spiegel so umgelenkt, dass beide Anteile in der Probe zur Interferenz gebracht werden. Der Einfall beider Schreibstrahlen erfolgt symmetrisch gegen die Probennormale, die Periodizität des Interferenzmusters (der Abstand zwischen zwei „Bergspitzen“ im OFG), wird über den Winkel bestimmt, den die beiden Strahlen einschließen. Über die beiden Polarisatoren lässt sich die Schreibgeometrie der Strahlen festlegen.

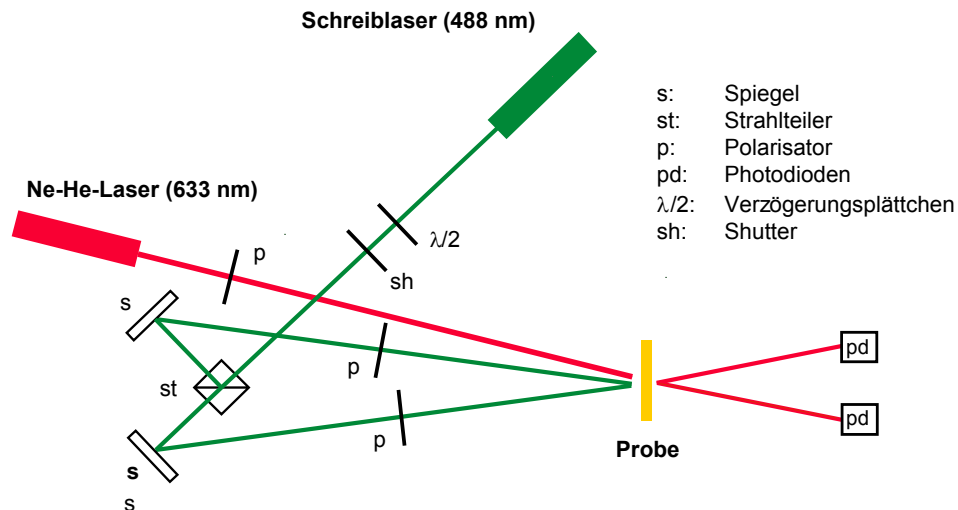


Abbildung 4-7: Holographischer Aufbau zum Schreiben von OFGs mit paralleler Detektion der Beugungseffizienz [16]

Der Wachstumsprozess eines OFGs kann parallel zum Schreibvorgang durch Photodioden (pd) detektiert werden: Ein Lesestrahl mit einer Wellenlänge, die außerhalb der Absorption des Probenmaterials liegen muss, wird durch das geschriebene Gitter gelenkt und daran gebrochen. Die normierte Beugungseffizienz η wird als Quotient der in der Probe ermittelten Beugung 1. Ordnung und der einfallenden Lichtintensität bestimmt. Die am häufigsten zur Detektion der Beugungseffizienz verwendeten Wellenlängen sind 633 nm (He-Ne-Laser) oder 685 nm (Laserdioden). Die Beugungseffizienz η kann als Summe der beiden holographischen Gitteranteile – Volumen- und Oberflächengitter – als Funktion der Zeit in einer holographischen Wachstumskurve (HWK) aufgetragen werden. Eine typische HWK ist in Abbildung 4-8 (Seite 27) dargestellt und wird im Folgenden erläutert.

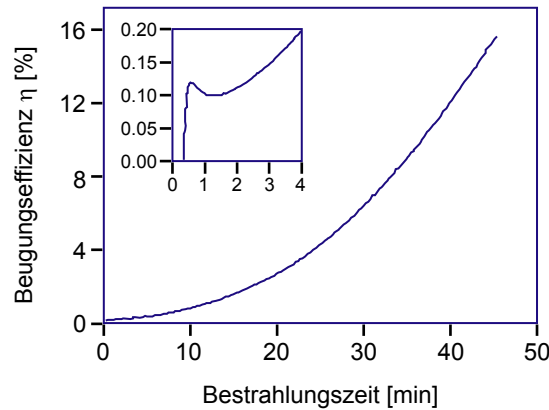


Abbildung 4-8: Typische holographische Wachstumskurve eines azobenzolhaltigen Polymers [17]

Sofort nach dem Einschalten der Schreibstrahlen beginnt der Orientierungsprozess der Chromophore auf lokaler Ebene. Dies führt zu einem schnellen Anstieg der Beugungseffizienz (siehe Ausschnittsvergrößerung) und zur Ausbildung eines holographischen Volumengitters im Polymerfilm. Erst nach dem Erreichen eines gewissen Orientierungsgrades der Chromophore setzt ein Massetransport ein, der das OFG formt. Die Reliefbildung beginnt deshalb zeitversetzt nach dem Start des holographischen Einschreibens und verläuft in Konkurrenz zur Volumengitterbildung. Mit dem Beginn der Ausbildung des Oberflächenreliefs verlangsamt sich die Zunahme der Beugungseffizienz des Volumengitters, wobei nach kurzer Zeit ein lokales Maximum erreicht wird (siehe Ausschnittsvergrößerung). An diesem Punkt kompensieren sich beide Gitteranteile. Der danach erfolgende Anstieg ist dem dominanten Beitrag der Beugung am Oberflächengitter zuzuordnen [16]. In Abbildung 4-8 ist nur ein Ausschnitt einer HWK dargestellt. Nach einer bestimmten Zeit verringert sich die Steigung und die Kurve läuft in eine Sättigung ein (siehe Kapitel 4.3.4, Seite 30).

4.3.2 Mechanismusvorschläge zur OFG-Ausbildung

Es existieren mehrere Mechanismusvorschläge zur Bildung von OFGs, kein Ansatz ist jedoch in der Lage, alle Aspekte der OFG-Ausbildung für alle Materialien zu erklären. Im Folgenden werden die bekanntesten Modelle kurz vorgestellt.

Druckgradienten-Modell

NATANSOHN et al. schlugen zunächst thermische Effekte als Ursache für den Massefluss in amorphen Polymeren vor [14]. Später wurde dieser Ansatz von BARRETT et al. zu

einem Druckgradienten-Modell erweitert [18]. Dabei wird davon ausgegangen, dass sich unter Bestrahlung ein erhöhter Bedarf an freiem Volumen ergibt, wenn die Azobenzolchromophore vom gestreckten trans- in den gewinkelten cis-Zustand isomerisieren. Dieser erhöhte Platzbedarf resultiert in einem Druckgradienten von Bereichen hoher Isomerisierungsraten (hohe Lichtintensität) zu Regionen niedriger Isomerisierungsraten (geringe Lichtintensität), der letztlich einen Materialfluss bewirkt. Reliefmaxima treten in den dunklen Stellen des Interferenzgitters auf. Für die Beschreibung des Materialtransportes als lamellarer Fluss viskoser Flüssigkeiten wird die Navier-Stokes-Gleichung herangezogen [26]. Außerdem werden die Beziehung zwischen der Gitterbildungsrate sowie der Intensität der Schreibstrahlen, dem Molekulargewicht der Polymere und der Dicke des Films abgeleitet und für dünne Filme experimentell bestätigt [17]. Wobei die Molekulargewichtsabhängigkeit nicht mit einem reinen azobenzolhaltigen Polymer untersucht wurde, sondern in Experimenten, in denen ein Azobenzol-Polymer in eine Poly(MMA)-Matrix mit variierenden Molekulargewichten eingemischt wurde (siehe Kapitel 4.3.5, Seite 32). Lücken weist das Druckgradienten-Modell bei der Betrachtung des Materialflusses unter verschiedenen Schreibgeometrien auf [17].

Feldgradienten-Modell

KUMAR et al. stellten ein Modell vor, in dem angenommen wird, dass sich die Chromophore im elektrischen Gradientenfeld des Lichtinterferenzmusters bewegen [19]. Diese Theorie macht die Vorhersage, dass eine Kraftdichte durch eine optisch induzierte Polarisierung der Azobenzolchromophore entsteht. Die Kraftdichte ist proportional zur Ableitung der Intensitätsverteilungsfunktion des Interferenzmusters [28]. Mittels dieses Ansatzes ist es möglich, die Abhängigkeit der Gitterbildung von der Polarisierung der Schreibstrahlen zu erklären [30]. Schwächen zeigt das Feldgradienten-Modell in der Beschreibung einer effektiven Plastifizierung des Materials, die notwendig ist, um einen viskoelastischen Fluss der Polymerketten zu ermöglichen [28]. Eine Erweiterung lieferten VISWANATHAN et al. mit der genauen Beschreibung der Abhängigkeit der Gitterbildung von der Geometrie der Schreibstrahlen. Sie zeigten auch, dass die erzeugten OFGs mit den theoretischen Werten ihres Modells gut verglichen werden können [73].

Mean-Field-Theorie Modell

Dieser Mechanismusvorschlag von PEDERSEN et al. für flüssigkristalline Azobenzol-Seitenkettenpolymere beruht auf einer photoinduzierten Ausrichtung der Chromophore senkrecht zur Polarisationsrichtung der Schreiblasers in den bestrahlten Bereichen. Hier ordnen sich die Mesogene parallel zur molekularen Vorzugsrichtung an. Da die Azobenzole einem geordneten Zustand entgegenstreben, wird eine Kraft (ein Mean-Field-Potenzial) induziert, die einen Fluss aus den unbestrahlten (isotropen) in die bestrahlten (anisotropen) Bereiche bewirkt [20, 21]. Theoretische Vorhersagen zur Abhängigkeit der Periodizität und Form der gebildeten Reliefs von der Schreibgeometrie ergänzen sich gut mit den experimentellen Ergebnissen [17]. Dieses Modell ist als einziges in der Lage, das Verhalten flüssigkristalliner Polymere zu beschreiben, bei denen ein Materialtransport in die bestrahlten Bereiche gefunden wird. Es kann jedoch das Verhalten amorpher Polymere nicht erklären [74, 75].

Raupen-Modell

LEFIN et al. stellten die Theorie auf, dass die auftretende Photoisomerisierung der Azobenzol-Einheiten eine Translation der Polymerketten parallel zur Polarisationsrichtung der Schreibstrahlen bewirkt [76]. Die Chromophore durchlaufen Übergänge vom gestreckten trans- in den gewinkelten cis-Zustand und zurück in die trans-Form. Dabei bewegen sie sich in raupenähnlicher Weise aus den beleuchteten (hier werden viele Isomerisierungszyklen durchlaufen) in die dunklen Gebiete, wo wenige Isomerisierungszyklen durchlaufen werden. Deswegen kommt es dort zu einer Materialanhäufung. Mit diesem Modell lässt sich die Abhängigkeit der OFG-Ausbildung von der Polarisation der Schreibstrahlen erklären. Das Raupen-Modell lässt sich gut mit den Aussagen von BARRETT et al. über einen Konzentrationsgradienten korrelieren [76].

Alle vorgestellten Modelle können bestimmte Aspekte der OFG-Ausbildung erklären. Allerdings ist kein Ansatz in der Lage, alle Aspekte für alle Materialien zu beschreiben.

4.3.3 Plastifizierung im Azobenzolfilm

Alle Mechanismusvorschläge stimmen grundsätzlich in der Annahme einer lichtinduzierten, makroskopischen Bewegung der Polymerketten unterhalb der Glasstemperatur überein und fordern deshalb eine photoinduzierte Plastifizierung des

Materials. Unklar ist jedoch, wie es zu der notwendigen Erniedrigung der Viskosität im Polymerfilm unter polarisierter Bestrahlung kommt. Mit Hilfe von Schwingquartzmessungen an PMMA bzw. PEMA, denen ein niedermolekularer Azobenzolchromophor beigemischt wurde, versuchten SRIKHIRIN et al. die Plastifizierung des Polymerfilms quantitativ nachzuweisen [24]. Es wurden Änderungen in der mechanischen Elastizität der Polymerfilme bei Bestrahlung mit UV- bzw. Vis-Licht untersucht. UV-Licht bewirkt ein Härten der Polymermatrix (PMMA 1,5%-ige Härtung; PEMA 0,2%), während Vis-Licht ein Erweichen zur Folge hat (PMMA 3,5%-ige Erweichung; PEMA 0,5%). Die Härtung des Materials wird durch die trans-cis-Photoisomerisierung erklärt: Die Moleküle wechseln in die gewinkelte Form und üben so einen Druck auf die Matrix aus. Da mit Vis-Licht sowohl der cis- als auch der trans-Zustand angeregt werden [4], durchlaufen die Chromophore hier Isomerisierungszyklen, die freies Volumen erzeugen und eine Erweichung bewirken. Die gemessenen Effekte sind jedoch zu klein, um alleine die für einen massiven Materialfluss auf der Mikrometerskala notwendige Erweichung zu erklären [24]. MECHAU et al. versuchten, die photoinduzierte Plastifizierung im azobenzolhaltigen Polymerfilm mittels elektromechanischer Interferometrie nachzuweisen. Das dabei eingesetzte Polymer wurde im Rahmen dieser Arbeit synthetisiert. Es handelte sich um ein Poly(HEMA), das polymeranalog mit 4-((4-Cyanophenylazo)phenoxy)essigsäure **33a** umgesetzt worden war. Das azobenzolhaltige Polymer wies ein Molekulargewicht von 86.000 g/mol, einen Azobenzolgehalt von 56 Mol% sowie eine Glasstemperatur von 99°C auf [77]. In den Untersuchungen konnte eine geringe Erweichung des Materials ermittelt werden, die einer Erniedrigung der Glasstemperatur um ca. 12 K entspricht. Eigenschaften, wie sie oberhalb der Glasstemperatur vorliegen, konnten durch die Bestrahlung einem Argonlaser der Wellenlänge 488 nm bei einer Intensität von 2,4 mW/cm² und homogener Bestrahlung jedoch nicht induziert werden [77].

4.3.4 Physikalische Einflussgrößen auf die OFG-Bildung

In dieser Arbeit soll der Einfluss bestimmter Parameter auf die Ausbildung der Ausbildung von OFGs in azobenzolhaltigen Polymeren untersucht werden. Die physikalischen Einflussgrößen sind bereits gut erforscht und verstanden. Im Folgenden soll auf diese Parameter nur kurz eingegangen werden.

Abhängigkeit von der Schreibgeometrie

Aus der Überlagerung unterschiedlich polarisierter Schreibstrahlen resultieren Interferenzmuster, die sich in ihren physikalischen Eigenschaften erheblich voneinander unterscheiden und Einfluss auf die OFG-Ausbildung nehmen [16]. Zur Beschreibung des entstehenden Interferenzmusters wird zwischen zwei Schreibgeometrien unterschieden, wobei sich die Polarisationsrichtungen senkrecht (s) und parallel (p) auf die Einfallsebene der Schreibstrahlen beziehen.

Eine parallele Schreibgeometrie bedeutet, dass die Polarisationsvektoren parallel zueinander angeordnet sind. Entweder sind beide Schreibstrahlen s- (s,s) oder p-polarisiert (p,p). Das Interferenzmuster ergibt auf der Probe eine Modulation der Lichtintensität [16]. In der senkrechten (orthogonalen) Schreibgeometrie liegen die Polarisationsvektoren senkrecht zueinander. Entweder sind die Strahlen s- und p-polarisiert (s,p), oder die Polarisationsvektoren sind um $+45^\circ$ und -45° gegen die Senkrechte geneigt ($\pm 45^\circ$). Interferenzmuster orthogonaler Schreibgeometrien ergeben reine Polarisationsgitter, die Lichtintensität und damit der thermische Einfluss sind über die Probe konstant [16].

Eine ausführliche Herleitung der resultierenden Interferenzen der Schreibstrahlen bei verschiedenen Polarisierungen ist von VISWANATHAN et al. gegeben worden [29]. Das Auftreten von OFGs in einem holographischen Experiment ist nicht an bestimmte Geometrien gebunden. Jedoch sind die erreichbaren Modulationstiefen von der Geometrie der Schreibstrahlen abhängig (siehe Kapitel 7.3, Seite 132).

Eingehendere Betrachtungen bezüglich des Einflusses der Schreibgeometrien auf die OFG-Ausbildung sind im Rahmen der vorgestellten Modelle zur OFG-Ausbildung beschrieben worden [25, 26, 29, 30].

Abhängigkeit von der Schreibzeit

Die Bildungsdauer von OFGs in einem holographischen Experiment ist prinzipiell unendlich, jedoch sind die Wachstumsraten nach einer gewissen Zeit nur noch sehr gering und gehen in eine asymptotische Sättigung über. Dieser Verlauf ist gut in holographischen Wachstumskurven detektierbar (siehe Kapitel 4.3.1, Seite 25). Die Begründung dafür ist die Zunahme der Oberfläche auf Grund steigender Modulationstiefen und die daraus resultierende Oberflächenspannung. Ein OFG wächst solange, bis sich die Oberflächenspannung und die treibende Kraft kompensieren. In diesem Fall wird in der holographischen Wachstumskurve eine asymptotische Sättigung erreicht.

Abhängigkeit von der Schreibintensität und Schreibenergie

Das Maß der OFG-Ausbildung ist von der Intensität der verwendeten Laser abhängig. Eine Bestrahlung mit gleicher Energiemenge, jedoch unterschiedlichen Laserintensitäten (und damit über verschiedene Zeiträume) bewirkt bemerkenswerte Unterschiede in den ausgebildeten Modulationstiefen [16]. Bei gleicher eingesetzten Energiemenge sollte auch der Grad der Chromophorausrichtung gleich sein. Jedoch ist die Geschwindigkeit für die Isomerisierungszyklen pro Zeiteinheit intensitätsabhängig. Folglich sollten die Modulationstiefen der Oberflächengitter für den Zusammenhang „hohe Intensität/kurze Bestrahlungszeit“ am höchsten sein, was im Experiment bestätigt wird [16].

Abhängigkeit von der Schichtdicke

Die OFG-Ausbildung ist von der Schichtdicke der zu untersuchenden azobenzolhaltigen Polymerfilme abhängig. Je dicker die Probe – oder je größer das Probenvolumen - ist, desto mehr Material steht für einen photoinduzierten Materialtransport zur Verfügung. In guter Näherung wachsen die OFGs linear mit der Schichtdicke [16].

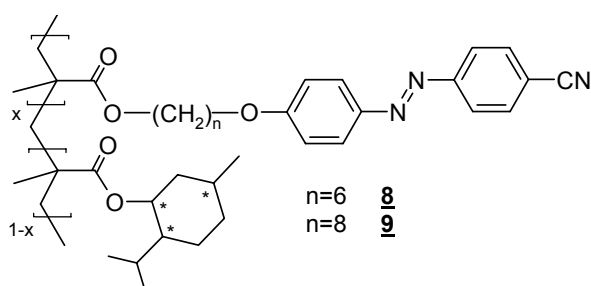
Für vergleichbare Untersuchungen müssen deswegen ungefähr gleiche Schichtdicken verwendet werden, um eine Verfälschung der Ergebnisse zu vermeiden. Eine wichtige Bedingung ist dabei, dass die Schreiblaserstrahlen das Material ganz durchdringen und nicht im Film vollständig absorbiert werden. In diesem Fall ist die optische Dichte des Polymerfilms zu hoch. Als Konsequenz daraus muss entweder die Leistung des Lasers erhöht oder die Schichtdicke verringert werden.

4.3.5 Strukturelle Einflussparameter auf die OFG-Bildung

In Kapitel 4.3.4 (Seite 30) wurden die Abhängigkeiten von physikalischen Parametern aufgezeigt. Gezielte Untersuchungen zum Einfluss des verwendeten azobenzolhaltigen Materials, insbesondere der im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchten Parameter Funktionalisierungsgrad, Molekulargewicht, Polymerarchitektur oder Struktur des Chromophoren sind in der Literatur bisher kaum veröffentlicht. Die wenigen Arbeiten weisen häufig Schwächen in der Vergleichbarkeit der verwendeten Polymere auf, da in den meisten Fällen mehrere Einflussparameter gleichzeitig variiert wurden. Im Folgenden werden die bekannten Untersuchungen kurz vorgestellt und diskutiert.

Einfluss des Azobenzolgehaltes

Der Einfluss des Azobenzolgehaltes auf die OFG-Ausbildung ist noch nicht eingehend untersucht worden. Da die photoinduzierten trans-cis-trans-Isomerisierungszyklen des Azobenzols für den beobachteten massiven Materialtransport verantwortlich sind [23, 25], ist eine Abhängigkeit der OFG-Ausbildung vom Azobenzolgehalt in den untersuchten Polymeren anzunehmen. ANDRUZZI et al. synthetisierten zwei (Co)poly-methacrylat-Serien **8** und **9** mit jeweils unterschiedlichen Gehalten an Azobenzol und Menthylseitenketten. **8** und **9** unterschieden sich in der Spacerlänge der Azobenzol-seitenkette (siehe Schema 4-10). Die Chromophorgehalte variierten zwischen 27% bis 100% (siehe Tabelle 4-2, Seite 34) [31].



Schema 4-10: Von ANDRUZZI et al. synthetisierte und untersuchte Copolymererien **8** und **9** [31]

Die ermittelten Modulationstiefen steigen bis zu einem Azobenzolgehalt von ca. 75-80% an und erreichen einen maximalen Wert. Eine weitere Erhöhung des Azobenzolanteils bewirkt einen starken Abfall der Modulationstiefen (siehe Tabelle 4-2, Seite 34). Die maximale Oberflächenmodulation wurde folglich nicht für den höchsten Azobenzolgehalt ermittelt.

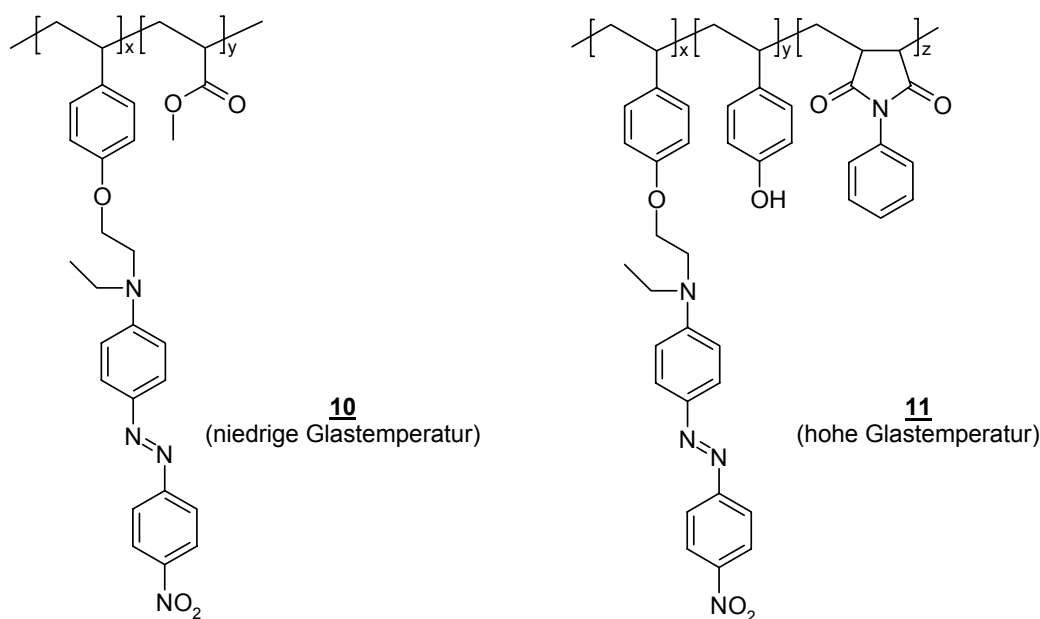
Die untersuchten Polymere wurden durch freie radikalische Polymerisationen hergestellt. Die Molekulargewichte variierten zwischen 10.000–30.000 g/mol und weichen somit stark voneinander ab [31]. Möglicherweise traten in der Synthese der azobenzolhaltigen Polymere retardierende Effekte durch die Azobenzolgruppe auf (siehe Kapitel 5.3.1, Seite 58). Diese starke Streuung der Molekulargewichte erschwert die Vergleichbarkeit der einzelnen Proben im Hinblick auf die OFG-Ausbildung, da auch eine Abhängigkeit vom Molekulargewicht erwartet wird. Ein direkter Vergleich des Einflusses der unterschiedlichen Spacerlängen der Azobenzol-Substituenten ist nur bedingt möglich, da die Polymererien für die Filmherstellung in verschiedenen Lösungsmitteln verarbeitet werden mussten, woraus stark voneinander abweichende Schichtdicken, von denen die OFG-Ausbildung ebenfalls abhängig ist (siehe Kapitel 4.3.4, Seite 30), resultierten.

Tabelle 4-2: Modulationstiefen der Copolymererien **8** und **9** [31]

Polymerserie 8			Polymerserie 9		
Azobenzol- gehalt x [%]	Schichtdicke [nm]	Mod.tiefe [nm]	Azobenzol- gehalt x [%]	Schichtdicke [nm]	Mod.tiefe [nm]
100	450	200	100	130	90
92	480	780	95	150	80
76	500	1340	79	130	900
51	430	740	51	140	475
27	510	215	30	170	---

Im Gegensatz zum erwarteten Trend, dass die Modulationsamplituden mit steigendem Funktionalisierungsgrad ansteigen, erhielten FIORINI et al. für Copolymere aus MMA und einer azobenzolhaltigen Monomer mit einem Azobenzolgehalt von 15, 35 und 50% auf die Filmdicke normierte Modulationstiefen von 34, 40 und 28%. Daraus wurde eine Unabhängigkeit der Modulationstiefe von Azobenzolgehalt abgeleitet [78]. In dieser Arbeit wurden keine Angaben über die verwendete Polymerisationstechnik und erhaltene Molekulargewichte gemacht. Es ist jedoch anzunehmen, dass die freie radikalische Polymerisation zum Einsatz kam und die Molekulargewichte (durch retardierende Effekte der Azobenzolgruppe) einer Schwankung unterworfen waren.

FUKUDA et al. untersuchten die Abhängigkeit der OFG-Ausbildung vom Azobenzolgehalt an zwei Polymererien mit niedriger (**10**) bzw. hoher Glasstemperatur (**11**, siehe Schema 4-11, Seite 35) [27]. Die Herstellung der azobenzolhaltigen Polymererien erfolgte auf unterschiedlichen Wegen: **10** wurde durch eine freie radikalische Copolymerisation von MMA und einem azobenzolhaltigen Monomer synthetisiert. Diese Copolymere wiesen einen Azobenzolgehalt von 0-78% auf, während **11** durch die polymeranaloge Anbindung einer Azobenzol-Einheit an ein Präpolymer erhalten wurde [27].



Schema 4-11: Strukturen der von FUKUDA et al. in Abhängigkeit vom Azobenzolgehalt verglichenen Polymere **10** und **11** [27]

Die ermittelten Modulationstiefen sind in Abbildung 4-9 (Seite 36) dargestellt. Bis zu einem Azobenzolgehalt von ca. 40-50% wird eine starke Abhängigkeit der ausgebildeten OFGs vom Funktionalisierungsgrad ermittelt. Ab einem Azobenzolgehalt von ca. 40-50% ist die OFG-Ausbildung unabhängig vom Funktionalisierungsgrad der eingesetzten Polymere. Als Begründung für den beobachteten Sättigungsverlauf werden dabei Absorptionseffekte vorgeschlagen: Die Eindringtiefe des Schreiblasers wird als eine Funktion des Chromophorgehaltes interpretiert, wobei eine gewählte Intensität in eine Sättigung einläuft, sobald das gesamte Licht absorbiert wurde [27].

Die Vergleichbarkeit der hergestellten Proben ist im Fall der Polymerreihe **10** nicht gegeben, da die Polymerisationsgrade stark voneinander abweichen. Die Molekulargewichte variieren zwischen 4.500 (78% Azobenzolgehalt) und 12.000 g/mol (0%). Die Ursache für diese Schwankungen liegt möglicherweise erneut in einer Retardierung der freien radikalischen Polymerisation durch die Azobenzolgruppe (siehe Kapitel 5.3.1, Seite 58). Die über polymeranaloge Umsetzungen hergestellte Polymerreihe **11** dagegen ist vergleichbar. Es wurden einzelne Portionen eines Präpolymers mit unterschiedlichen Anteilen der Azobenzol-Komponente umgesetzt. Daraus resultiert ein gleicher Polymerisationsgrad. Aufgrund der Funktionalisierung steigen die Molekulargewichte mit zunehmenden Azobenzolgehalten von 1.500 (0% Azobenzol) bis 2.700 g/mol (46% Azobenzol) an.

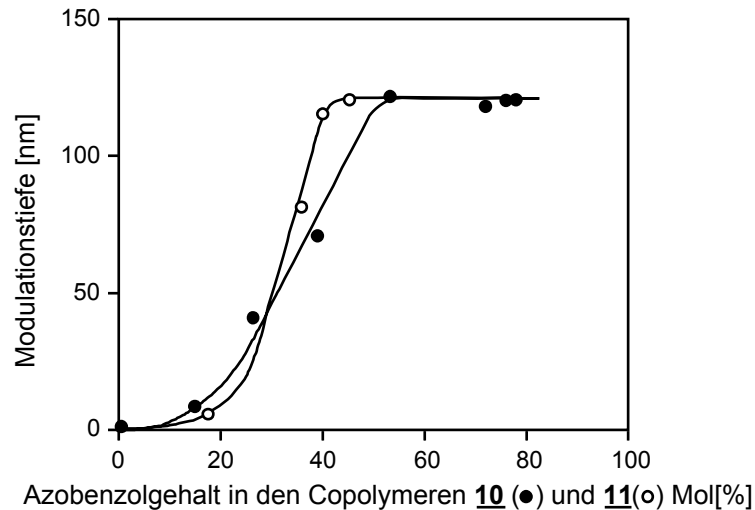


Abbildung 4-9: Abhängigkeit der Modulationstiefen vom Funktionalisierungsgrad nach FUKUDA et al. [27]

In einer früheren Untersuchung von FUKUDA et al. wurde eine Polymerserie mit der gleichen Struktur wie **10** vermessen, die jedoch andere Funktionalisierungsgrade aufwies (siehe Schema 4-11, Seite 35) [33]. Dabei wurde ebenfalls ein asymptotischer Verlauf ab einem Funktionalisierungsgrad von ca. 35% ermittelt (siehe Tabelle 4-3).

Tabelle 4-3: Modulationstiefen in Abhängigkeit von verschiedenen Azobenzol-Funktionalisierungsgraden in einer früheren Untersuchung von FUKUDA et al. [33]

Funktionalisierungsgrad [%]	Modulationstiefe [Å]
43	1200
35	1150
28	750
11	60

Außerdem wurde für einen Azobenzolgehalt von 11% nur ein sehr gering ausgeprägtes OFG gefunden. FUKUDA et al. schlossen daraus, dass für eine Bewegung der Polymerketten bzw. zur Ausbildung von effektiven Oberflächengittern ein Mindest-Azobenzolgehalt von ca. 30% nötig ist. Eine 11%-ige Funktionalisierung genügt nach FUKUDA et al. nicht, um eine ausreichende Plastifizierung des Polymerfilms durch wiederholte trans-cis-trans-Isomerisierungszyklen der Azobenzole herbeizuführen [33].

Die vorgestellten Untersuchungen zur Abhängigkeit der OFG-Ausbildung vom Azobenzolgehalt sind nicht einheitlich: ANDRUZZI et al. ermittelten eine maximale Modulationstiefe für einen Azobenzolgehalt von ca. 75-80%, bei höheren Chromophor-

gehalten fallen die Werte für die Modulationstiefen stark ab. FUKUDA et al. dagegen fanden eine Sättigung der Modulationstiefen ab einem Grenzwert von ca. 35-50% Azobenzol. Für höhere Funktionalisierungen wurde im Gegensatz zu ANDRUZZI et al. kein Absinken der Modulationstiefen gefunden.

Die meisten der in den vorgestellten Untersuchungen verwendeten Polymere wurden mit der freien radikalischen Polymerisationstechnik hergestellt und weisen starke Unterschiede im Molekulargewicht bzw. im Polymerisationsgrad auf und sind deswegen nur schlecht miteinander vergleichbar. Dies ist wahrscheinlich auf den retardierenden Einfluss der Azobenzolgruppe während der Polymerisation zurückzuführen (siehe Kapitel 5.3.1, Seite 58). Um einen besseren Einblick in die Abhängigkeit der OFG-Ausbildung vom Azobenzolgehalt zu erhalten, ist es notwendig, Polymerserien zu vermessen, in denen lediglich der Azobenzol-Funktionalisierungsgrad variiert wird, und die Molekulargewichte nach Möglichkeit keine große Abweichungen aufweisen.

Einfluss des Molekulargewichtes

Verschlaufungen können die die Bewegungsfreiheit von Polymerketten stark einschränken. Solche Effekte werden oberhalb eines kritischen Molekulargewichts M_c (Verschlaufungsgrenze) beobachtet und nehmen mit steigendem Molekulargewicht immer mehr zu [79]. Daraus folgt, dass eine Diffusion azobenzolhaltiger Polymere unter polarisierter Bestrahlung – auch auf Grund der erhöhten Viskosität – eingeschränkt wird. Aus diesem Grund sollten auftretende Verschlaufungen in Polymeren einen effektiven photoinduzierten Materialtransport behindern und somit einen Einfluss auf die Ausbildung von OFGs ausüben. Der Einfluss des Molekulargewichts auf die Ausbildung von OFGs ist noch nicht systematisch untersucht worden. Bekannt sind lediglich Untersuchungen, in denen Polymere verschiedener Molekulargewichte zu azobenzolhaltigen Polymeren beigemischt wurden, sowie Versuche, in sehr hochmolekulare azobenzolhaltige Polymere OFGs einzuschreiben.

BARRETT et al. vermischten das azobenzolhaltige Seitenkettenpolymer **3** (siehe Schema 4-6, Seite 16) und Polymethylmethacrylate (PMMA) unterschiedlicher Molekulargewichte von 4.000 – 1.000.000 g/mol zu gleichen Gewichtsanteilen [18]. Ab einem PMMA-Molekulargewicht von ca. 25.000 g/mol gelang es nicht mehr, OFGs einzuschreiben. Es wurden lediglich Volumengitter im Film detektiert. Dies ist umso erstaunlicher, da die Verschlaufungsgrenze von PMMA bei 40.000 g/mol liegt. Nach BARRETT et al. verhindert die höhere Viskosität der längeren PMMA-Ketten die OFG-

Ausbildung. Bereits die Zugabe von 5 Gew.% hochmolekularem PMMA zu **3** ermöglichte keine OFG-Ausbildung mehr [18, 26].

Andererseits gelang es VISWANATHAN et al., in sehr hochmolekulare Polyacrylsäure mit Azobenzol-Seitenketten ($M_n > 500.000$ g/mol) Oberflächengitter einzuschreiben. Die Effizienz war allerdings deutlich niedriger als in Polymeren mit geringeren Molekulargewichten ($M_n < 5000$ g/mol) und einem ähnlichen Rückgrat, was auf Entanglements in dem hochmolekularen Material zurückgeführt wurde [22].

In Polymere, die nicht zu Verschlaufungen neigen, sollten dagegen effiziente OFGs eingeschrieben werden können. CONSTANTINO et al. führten den Nachweis, indem sie Azobenzol-funktionalisierte Cellulose, die auf Grund ihrer starken Tendenz, Wasserstoffbrücken auszubilden, keine Verschlaufungen zeigt, polymeranalog mit einem Azobenzolderivat umsetzten. Trotz des hohen Molekulargewichtes von 10.000.000 g/mol gelang es, OFGs einzuschreiben [80].

Aus den beschriebenen Untersuchungen wird deutlich, dass Verschlaufungen der Polymerketten die OFG-Ausbildung behindern bzw. unterdrücken können. Allerdings wurde bisher keine einheitliche azobenzolhaltige Polymerreihe unter alleiniger Variation des Molekulargewichtes untersucht, in der die anderen strukturellen Parameter konstant gehalten wurden. Ein Grund dafür könnten die Schwierigkeiten in freien radikalischen Polymerisationen azobenzolhaltiger Monomere auf Grund auftretender retardierender Effekte durch die Azobenzolgruppe sein (siehe Kapitel 5.3.1, Seite 58).

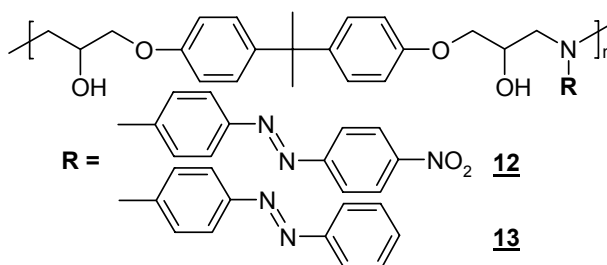
Einfluss der Polymerarchitektur

Die im vorherigen Abschnitt beschriebenen Verschlaufungen bei linearen Polymeren lassen sich durch verzweigte Strukturen unterdrücken. In verzweigte Polymere sollten effektive OFGs eingeschrieben werden können, wobei Dendrimere auf Grund ihrer ideal verzweigten Struktur keine Verschlaufungen zeigen. VÖGTLE et al. synthetisierten und untersuchten azobenzolhaltige Dendrimere im Hinblick auf die Effizienz der OFG-Ausbildung [34]. Dabei nahm die Effizienz für der erreichbaren Oberflächenmodulationen mit zunehmenden Generationen ab, die höchste Effizienz der OFG-Ausbildung wurde für ein in der ersten Generation mit Azobenzol funktionalisiertes Dendrimer ermittelt. Weiterhin wurde eine Abhängigkeit von der Anbindungsart der Azobenzole festgestellt [34]. In Dendrimern sind die Azobenzol-Einheiten in der Peripherie angebracht, weswegen die Dichte an der Oberfläche relativ hoch ist. Dies könnte ein Grund für die gefundene Abhängigkeit sein. Weitere Untersuchungen zur

OFG-Ausbildung an verzweigten, azobenzolhaltigen Polymeren sind nicht bekannt, könnten jedoch durchaus von Interesse sein. Fragestellungen nach einem kritischen Verzweigungsgrad in nicht-dendritischen Systemen, ab dem keine Verschlaufungen mehr auftreten und die Effizienz der OFG-Ausbildung ansteigt, bisher unbeantwortet. Ob auftretende Verschlaufungen mehrarmiger Polymere eine Diffusion behindern oder eventuell sogar notwendig sind, um einen photoinduzierten Materialtransport zu ermöglichen, könnte an solchen Systemen untersucht werden.

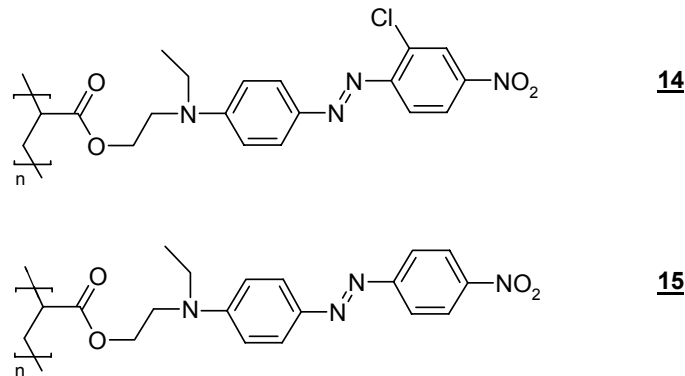
Aufbau und Substitution des Chromophoren

Wie in Kap. 4.1 (Seite 9) beschrieben, werden Azobenzole nach RAU [4] in verschiedene Klassen eingeteilt. In Abhängigkeit von der Substitution des Chromophoren kann die Lebensdauer des cis-Isomeren bei der Rückisomerisierung wenige Sekunden bis zu einigen Minuten betragen; eine push-pull-Substitution erniedrigt die Lebensdauer des cis-Zustandes erheblich. KIM et al. verglichen zwei Polymere, in denen die Azobenzol-Einheit in der Seitenkette zum einen unsubstituiert und zum anderen mit einem Nitro-substituiert war (siehe Schema 4-12) [23]. Das Polymerrückgrat war jeweils identisch. Das Nitro-substituierte Seitenkettenpolymer **12** zeigte im Bestrahlungsexperiment (Laserwellenlänge 488 nm; Winkel der Schreibstrahlen 14°; Intensitäten 3-110 mW/cm²) [35] eine deutlich höhere OFG-Effizienz als das unsubstituierte Polymer **13**. Diese Beobachtung wird auf die geringere optische Dichte von **12** bei der Schreibwellenlänge von 488 nm zurückgeführt. Weiterhin verkürzt die Substitution an **12** die Lebensdauer des cis-Zustandes, so dass mehr Isomerisierungs-zyklen im gleichen Zeitraum durchlaufen werden können [35]. Aus diesem Grund ist eine starke Donor-Akzeptor-Substitution am Azobenzol hilfreich, jedoch keine Voraussetzung für die Ausbildung von OFGs [23].



Schema 4-12: Zum Vergleich des Einflusses des Substituenten auf die OFG-Ausbildung von KIM et al. herangezogene Polymere **12** und **13** [23]

In einer anderen Untersuchung verglichen BARRETT et al. zwei azobenzolhaltige Polymere **14** und **15** miteinander, die sich durch einen zusätzlichen Chlor-Substituenten an **14** unterscheiden (siehe Schema 4-13) [18]. Die Bestrahlung (Laserwellenlänge 488 nm; Winkel der Schreibstrahlen 17,5°; Intensität 1,5 mW/cm²) ergab für **14** eine größere Beugungseffizienz als für **15**. Neben einem erhöhten Bedarf an freiem Volumen weist der Chromophor an **14** auch eine höhere Polarität als die Azobenzol-Einheit an **15** auf, was ebenfalls zu höheren Doppelbrechungswerten führt [18].



Schema 4-13: Von BARRETT et al. zum Einfluss der Substituenten untersuchte azobenzolhaltige Polymere **14** und **15** [18]

4.3.6 Mögliche Anwendungen für OFGs

Komplexe Oberflächenstrukturen

Durch die Variation der Bestrahlungsbedingungen ist es möglich, OFGs als komplexe Strukturen darzustellen: Das Schreiben von zwei Gittern in einen Polymerfilm mit verschiedenen Laser-Wellenlängen ermöglicht die Herstellung von „Taktstrukturen“ (siehe Abbildung 4-10).

Durch zwei orthogonale Schreibvorgänge werden „eierpappenähnliche“ Modulationen auf der Oberfläche dargestellt. Die so erzeugten Gitter sind hochsymmetrisch [28] und bieten einen neuen Ansatz zur Entwicklung optischer Elemente [17]

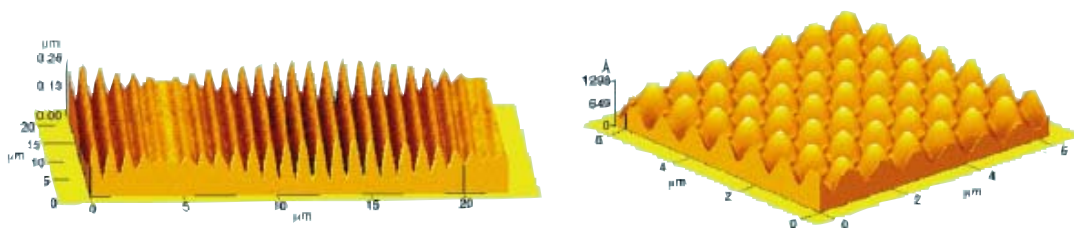


Abbildung 4-10: Taktoberflächen- (links) und „Eierpappen“-Strukturen (rechts) als Beispiele für doppelte OFG-Schreibvorgänge unter variierten experimentellen Bedingungen [17]

Phasenmasken

Mittels photolithographischer Methoden können Brechungsindexmuster über Phasenmasken in photosensitive Materialien eingeschrieben werden. Üblicherweise bestehen die Phasenmasken aus einem Natriumsilikat [81]. Es können jedoch auch OFGs als Phasenmasken zur Replikation ihrer Strukturen eingesetzt werden. Durch eine homogene Bestrahlung des Gitters wird eine Abbildung der Lichtintensitätsverteilung, die das OFG erzeugt hat, auf einem azobenzolhaltigen Polymerfilm reproduziert. Der homogene Lichtstrahl wird am Gitter gebeugt und liefert die gewünschte Information. Diese Methode ermöglicht die Vervielfältigung eines Gitters mit nur einem Laserstrahl [82, 83].

Orientierungsschichten für Flüssigkristalle

KIM et al. gelang die Ausrichtung von niedermolekularen Flüssigkristallen an OFGs azobenzolhaltiger Polymere. Die orientierten Azobenzol-Einheiten und die Topographie des OFGs verursachen dabei eine Ausrichtung der Flüssigkristalle. Durch erneutes Bestrahlen der Probe in einem orthogonalen Schreibvorgang ist es möglich, die Orientierung der Chromophore und damit die Ausrichtung der Flüssigkristalle zu ändern [84].

LC-Zellen, auf deren Innenwände azobenzolhaltige Polymere aufgeschleudert wurden, können ebenfalls als Orientierungsschichten für Flüssigkristalle verwendet werden. Die OFGs können durch Bestrahlung der Polymerfilme vor oder nach dem Einfüllen der niedermolekularen Flüssigkristalle erzeugt werden [85].

Vernetzte OFG-Systeme

Das Prinzip der OFG-Stabilisierung durch ein nachträgliches Vernetzen von Ethylenoxid-Einheiten, die in die Polymerkette eingebaut sind, wurde von ZETTSU et al. demonstriert. Nach dem Herstellungsvorgang wurde das OFG in einer Formaldehydatmosphäre quervernetzt. Die OFGs des unvernetzten Polymers konnten bereits bei einer Temperatur von 80°C gelöscht werden. Nach der Quervernetzung zeigte die Oberflächenmodulation eine Stabilität bis 240°C [86]. Die Autoren schlagen diesen Weg als Alternative zur Darstellung von OFGs aus azobenzolhaltigen Polymeren mit hohen Glastemperaturen vor, da hierbei neben einer aufwendigen Synthese auch eine größere Energiemenge zur OFG-Herstellung nötig ist. In Systeme, deren Glastemperaturen niedriger liegen, kann mit einer geringeren Energiemenge ein OFG eingeschrieben

werden, das durch die nachträgliche Vernetzung gegen Temperatureinflüsse stabilisiert werden kann [86].

Holographische Bildspeicherung

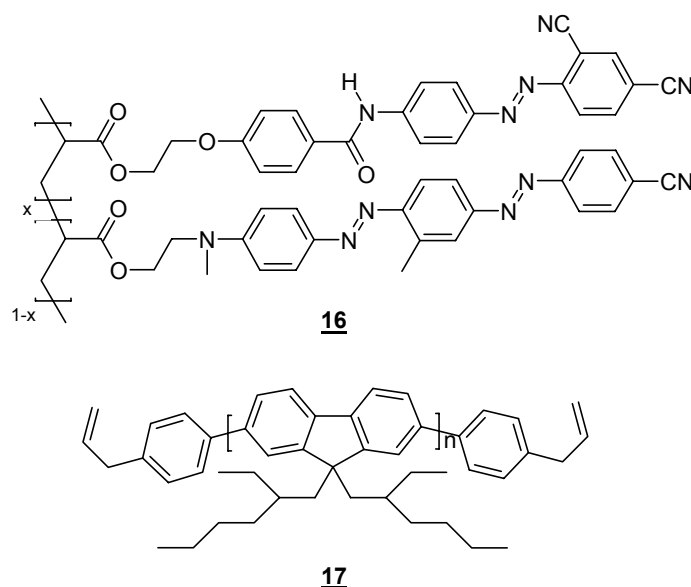
Mittels einer Objektmaske, die in den Strahlengang eines durch ein Linsensystem ausgeweiteten Schreibstrahls im holographischen Experiment eingeführt ist, kann die „Information“ der Objektmaske als Oberflächengitter in einen azobenzolhaltigen Polymerfilm eingeschrieben werden. So ist es möglich, Abbildungen holographisch in einem OFG abzulegen. Die eingeschriebenen Bilddaten können durch die Beleuchtung mit einem He-Ne-Laser (Wellenlänge 633 nm) rekonstruiert werden [17].

4.4 Ausrichtung von flüssigkristallinen Substanzen an PAPs

Die in Kap 4.2 (Seite 21) vorgestellten PAPs können nach dem Bestrahlen mit polarisiertem Licht ebenfalls zur Ausrichtung von niedermolekularen Flüssigkristallen eingesetzt werden.

Dabei wird jedoch kein OFG geschrieben, sondern lediglich eine Orientierung im Polymerfilm induziert. Die Ausrichtung der Flüssigkristalle wird durch Wechselwirkungen mit den orientierten PAPs erreicht. Als Anwendung bietet sich die Nutzung als „Polarized light emitting device“ (PLED) in der LCD-Flachbildschirm-technologie an. Üblicherweise werden die Flüssigkristalle in solchen Anwendungen auf mechanisch vororientierten Polyimidoberflächen (PI) ausgerichtet [87]. Möglich ist jedoch auch die Verwendung einer PAP-Orientierungsschicht, die durch vorheriges polarisiertes Bestrahlen erzeugt wurde. Diese Orientierungsschicht ermöglicht die Ausrichtung von Flüssigkristallen durch die in eine Vorzugsrichtung orientierten Azobenzole in den PAPs. Durch die Bestrahlung des Systems mit einer orthogonalen Polarisation kann die Ausrichtung der Flüssigkristalle lateral verändert werden. SAINOVA et al. zeigten das Potenzial der PAP-Polymere (siehe Kapitel 4.2, Seite 21) als Orientierungsschicht für flüssigkristalline Polyfluorene (PF, siehe Schema 4-14, Seite 43) [37]. Filme der PAP-Copolymerreihe **16** (Schichtdicken 30-120 nm) wurden durch 30-minütige Bestrahlung mit einem Argonlaser (Wellenlänge 514 nm, Leistung 280 mW/cm²) orientiert und anschließend eine ca. 50 nm dicke Schicht des Polyfluorens (PF) **17** (siehe Schema 4-14, Seite 43) aufgeschleudert.

Durch das Erhitzen der erzeugten Sandwichstruktur auf 90°C (0,1 mbar, Argonatmosphäre, 30 Minuten) in die flüssigkristalline Phase des PFs, jedoch deutlich unterhalb der Glas temperatur des PAPs, richtet sich das flüssigkristalline PF an den orientierten PAPs aus. Darüber hinaus werden die PAP-Mesogene durch die Temperaturerhöhung nachorientiert (thermischer Gain-Effekt, siehe Kapitel 4.2, Seite 21).



Schema 4-14: Von SAINOVA et al. zur Ausrichtung von Polyfluorenschichten eingesetztes PAP-Copolymer **16** und PF **17**

Durch Dichroismus-Messungen an den PAP-Schichten nach der Bestrahlung und den Sandwichstrukturen nach dem Erhitzen wurde nachgewiesen, dass sich das flüssigkristalline Polyfluoren gut an dem entsprechenden PAP ausgerichtet hat. Die Dichroismuswerte für das PF **17** auf dem am besten reorientierbaren PAP **16** (siehe Kapitel 4.2, Seite 21) sind um den Faktor 4,8 höher als in der reinen Schicht von **16** (mit einem 40%-igen Chromophoranteil) [37].

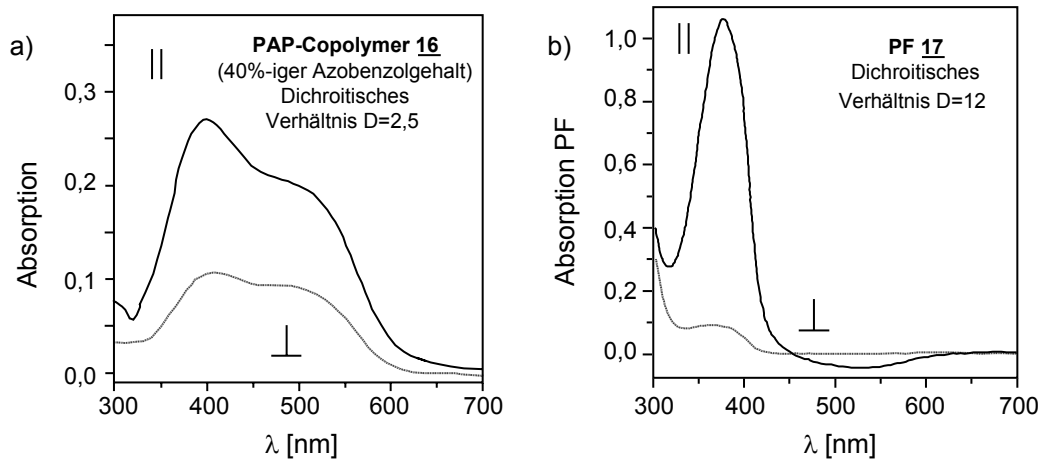


Abbildung 4-11: Polarisierte UV/Vis-Absorptionsspektren zur Ermittlung des Dichroismus: a) PAP-Copolymer mit einem 40%-igen Chromophorgehalt aus **16** nach der Bestrahlung und b) aufgeschleudertes PF **17** nach dem Erhitzen (das Spektrum des PAPs wurde vom Absorptionsspektrum der gesamten Probe abgezogen).

Eine attraktive Anwendung der PAP-Orientierungsschichten ist die laterale Kontrolle der PF-Ausrichtung. Der Nachweis wurde durch das Auflegen einer Lochmaske und nochmaliges Bestrahlen einer bereits orientierten PAP-Schicht geführt. Beim zweiten Belichten wurde eine orthogonale Polarisation gewählt. Das anschließend aufgebrachte PF (Schichtdicke 80 nm) zeigt nach der thermischen Behandlung (15 min, 110°C, 0,1 bar, Abkühlrate 5K/min) ein ausgeprägtes Lochmaskenmuster in Abhängigkeit vom Rotationswinkel des Analyzers des Fluoreszenzmiskroskops. Die gut ausgebildeten Kontraste deuten auf eine effektive Photoreorientierung der PAPs bzw. Ausrichtung des flüssigkristallinen PFs hin (siehe Abbildung 4-12).

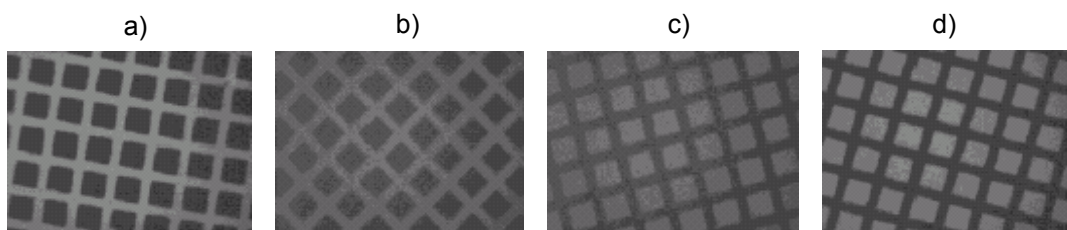
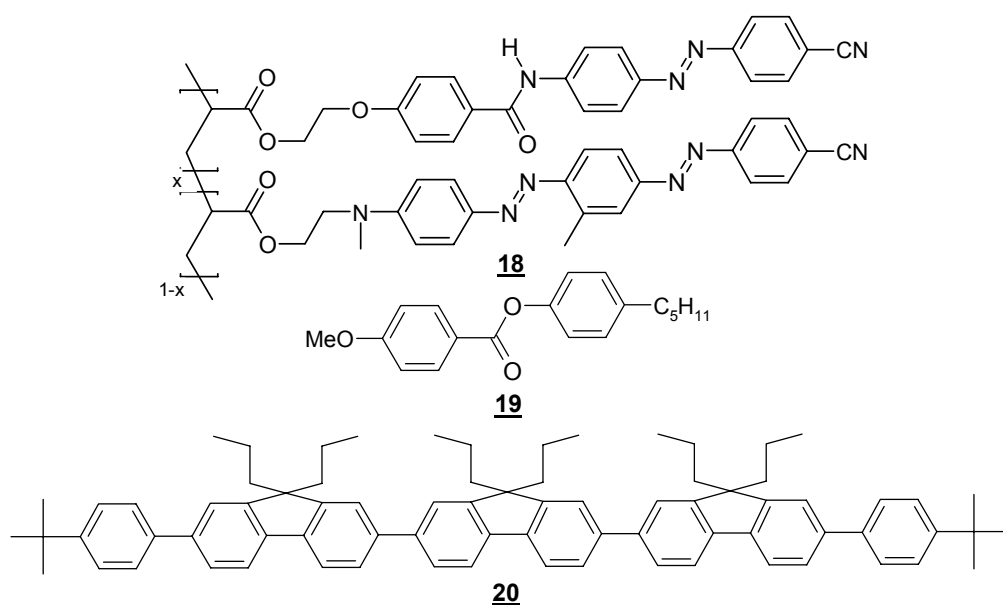


Abbildung 4-12: Polarisierte Fluoreszenzmikroskop-Aufnahmen einer Sandwichschicht unter verschiedenen Rotationswinkeln des Analyzers. Das PAP wurde zweimal bestrahlt. Beim zweiten Bestrahlungsvorgang wurde eine Lochmaske aufgelegt (siehe Text). Die Rotationswinkel sind a) 0°, b) 30°, c) 60° und d) 90°. 0° bedeutet, dass der Analyzer des Fluoreszenzmiskroskops parallel zur molekularen Orientierung nach der ersten Bestrahlung eingestellt ist.

Die Möglichkeit, solche Doppelschichten aus einen PAP und niedermolekularen Flüssigkristallen in der optischen Datenspeicherung einzusetzen, wurde von Lucht et al. nachgewiesen [36]. Die Untersuchungen wurden in einer LC-Zelle durchgeführt, die aus zwei transparenten Substraten bestand, auf die zuvor ein PAP 18 aufgebracht und orientiert wurde. Mittels Teflonspacer wurde ein Abstand zwischen den Substraten hergestellt, so dass die Zelle befüllt werden konnte. Ein Gemisch aus einem Flüssigkristall 19 und 0,2 Mol% eines Fluoreszenzmarkers 20 (siehe jeweils Schema 4-15) wurde in die isotrope Phase erhitzt, zwischen die PAP-Schichten gebracht und nach dem Abkühlen die Ausrichtung des Flüssigkristalls an den PAP-Schichten untersucht. Sofort nach dem Befüllen der Zelle richteten sich die Flüssigkristalle an den reorientierten PAPs aus, was durch polarisierte Fluoreszenz-Mikroskopie nachgewiesen wurde [36].



Schema 4-15: Von LUCHT et al. in Untersuchungen zur Ausrichtung von niedermolekularen Flüssigkristallen an einer PAP-Schicht von **19** eingesetzter Flüssigkristall **19** und Fluoreszenzmarker **20**

Zur Veränderung der lateralen Ausrichtung der Flüssigkristalle ist eine Reversibilität der PAP-Reorientierung notwendig. Zum Nachweis wurde die befüllte LC-Zelle makroskopisch bestrahlt und anschließend nur ein kleiner Bereich mikroskopisch mit Licht orthogonaler Polarisation im Vergleich zum ersten Schreibvorgang beleuchtet. Es resultiert Spot 1 in Abbildung 4-13 (Seite 46), in dem die Flüssigkristalle und der Fluoreszenzmarker senkrecht zur makroskopischen Ausrichtung der LC-Zelle ausgerichtet sind (helle Bereiche). Spot 2 wurde zweimal beleuchtet, zuerst unter identischen Bedingungen wie Spot 1, und danach mit orthogonaler Polarisation. Es

resultiert eine Orientierung der Flüssigkristalle, die der makroskopischen Ausrichtung der Zelle entspricht (kein Kontrast). Die zuerst geschriebene „Information“ ist vollständig gelöscht worden. In den aufsteigenden Spots wurden die Reorientierungsschritte jeweils um einen Zyklus erhöht. Dargestellt ist die erfolgreiche siebenfache Reorientierung des PAPs bzw. Ausrichtung des Flüssigkristalls. Diese Prozedur konnte mehr als zehn Mal erfolgreich durchgeführt werden [36].

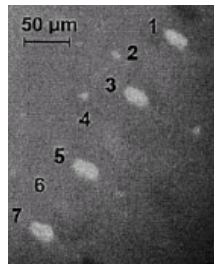


Abbildung 4-13: Polarisierter Fluoreszenzmikroskop-Aufnahme zur Demonstration der Möglichkeit des reversiblen Einschreibens von „Informationen“ (jeweils 5 Sekunden Bestrahlung bei 260 mW/cm^2 , Wellenlänge 405 nm)

5 Polymerisationen

5.1 Auswahl der Polymerisationstechnik

In der Industrie ist die freie radikalische Polymerisation neben der ZIEGLER-NATTER-Polymerisation die am weitesten verbreitete Polymerisationstechnik. Die Gründe dafür liegen in der relativ unempfindlichen Methode, der Anwendbarkeit auf eine Vielzahl von Monomeren und der Möglichkeit, sehr hohe Molekulargewichte erreichen zu können [88]. Probleme treten jedoch auf, sobald eine gezielte Kontrolle über das Molekulargewicht, die Polydispersität (PD), die Polymerarchitektur oder eine bestimmte Funktionalisierung der Polymer-Endgruppe erforderlich ist.

Die 1956 von SWARC vorgestellte Technik der lebend-anionischen Polymerisation löst die aufgezählten Probleme der freien radikalischen Technik, ist jedoch an einen hohen präparativen Aufwand (absolut wasser- und sauerstofffreie Bedingungen und hochreine Reagenzien) gebunden und beschränkt sich nur auf relativ wenige Monomere [88].

Die Forderung, freie radikalische Polymerisationen zu kontrollieren, um mit einfachen Methoden maßgeschneiderte Polymere herstellen zu können, führte zur Entwicklung neuer „lebend“-radikalischer Polymerisationstechniken. Als bekannteste Vertreter haben sich die „Nitroxide Mediated Living Free Radical Polymerization“ (NMP), die „Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer“-Technik (RAFT) und die „Atom Transfer Radical Polymerization“ (ATRP) etabliert [88].

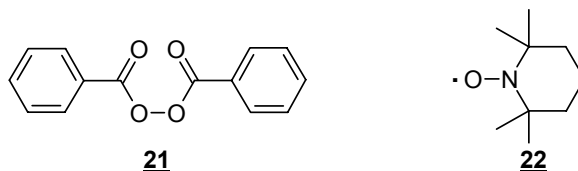
Diese „lebend“-radikalischen Polymerisationen laufen über ein Gleichgewicht zwischen einer „aktiven“ und „schlafenden“ Spezies ab, das ein langsames und gleichmäßiges Wachstum der Polymerketten und somit eine Kontrolle über die Reaktion ermöglicht. Zudem wird die Radikalkonzentration gering gehalten und damit Terminierungsreaktionen stark zurückgedrängt. Idealerweise weisen lebende Techniken einen Polymerisationsgrad auf, der durch das Verhältnis der eingesetzten Konzentrationen von Monomer und Initiator bestimmt wird ($DP=[M]/[I]$), in diesem Fall sind alle Polymerketten mit einer Endgruppe funktionalisiert [88].

NMP

Die NMP wird – genau wie freie radikalische Polymerisationen - durch die thermische Zersetzung eines geeigneten Initiators wie beispielsweise BPO oder AIBN gestartet. Die Kontrolle über die Polymerisation wird durch eine reversible Terminierung der

wachsenden Polymerketten mit einem Nitroxidradikal, wie beispielsweise 2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyloxy (TEMPO) zur „schlafenden Spezies“ kontrolliert [88].

Die ersten NMP-Systeme von GEORGES et al. wurden mit TEMPO, das bei niedrigen Temperaturen üblicherweise als Inhibitor eingesetzt wird, entwickelt. Die entscheidende Entdeckung war, dass die Bindung zwischen TEMPO und der Polymerkette bei höheren Temperaturen homolytisch gespalten werden kann [89].

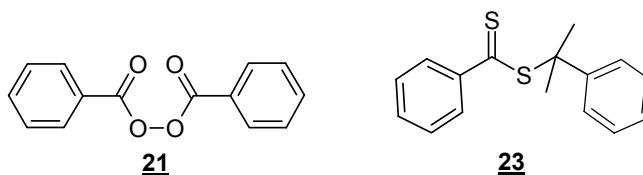


Schema 5-1: Von GEORGES et al. in die NMP von Styrol eingesetzte Radikalquelle BPO **21** und Nitroxid-Radikal TEMPO **22** [89]

In der weiteren Entwicklung wurden die Systeme in einem TEMPO-funktionalisierten Initiator auf Alkoxyamin-Basis zusammengefasst [90]. Dies ermöglicht eine bessere Kontrolle über die zu synthetisierenden Strukturen [88]. Allerdings ist die NMP auf die Monomerklassen der Styrole, Acrylate und Acrylamide beschränkt [91].

RAFT

RAFT-Polymerisationen werden durch die Zugabe eines Kettenüberträgers (RAFT-Reagenz) kontrolliert. Als RAFT-Reagenzien werden Dithiocarbonyl-Verbindungen eingesetzt. Die Polymerisation wird durch die thermische Zersetzung eines geeigneten Initiators gestartet. Im Anfangsstadium reagieren die Polymerradikale mit einem RAFT-Reagenz. Durch eine Fragmentierung des entstandenen RAFT-Terminus wird ein neues Radikal ausgestoßen und eine RAFT-terminierte Polymerkette generiert („schlafende Spezies“). Das Radikal kann erneut mit einem Monomer reagieren und wird durch die Reaktion mit einem RAFT-Reagenz abgesättigt und dadurch eine „schlafende“ Spezies generiert, womit die Möglichkeit eines gleichmäßigen Kettenwachstums geschaffen wird [92, 93].



Schema 5-2: Für die RAFT werden eine Radikalquelle (BPO **21**) und ein Dithiocarbonylreagenz **23** als Kettenüberträger benötigt [93]

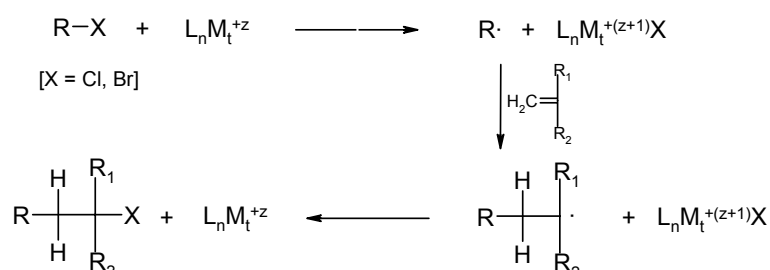
Nachteilig wirkt sich im Hinblick auf die vorliegende Arbeit aus, dass eine Funktionalisierung der Endgruppe zu Problemen führen kann. Außerdem kann die Dithiocarbonylkomponente in Polymeren mit geringen Molekulargewichten für eine unerwünschte Färbung des Polymers verantwortlich sein [88]. Darüber hinaus sind die optimalen RAFT-Reagenzien für die meisten Monomere noch nicht ermittelt und müssten vor einem Einsatz synthetisiert werden.

ATRP

In der vorliegenden Arbeit fiel die Wahl der Polymerisationstechnik auf die von MATYJASZEWSKI und SAWAMOTO 1995 unabhängig voneinander vorgestellte Übergangsmetall-katalysierte „Atom Transfer Radical Polymerization“ [94, 95], die maßgeschneiderten Zugang zu Kamm-, Stern-, Block-, Hyperbranched- oder Endgruppen-funktionalisierten (Co)polymeren bietet. Neben dem Einsatz von verschiedensten Monomerklassen (siehe Kapitel 5.2.1, Seite 50) zeichnet sich die ATRP durch ihre Unempfindlichkeit gegen Feuchtigkeit und andere Verunreinigungen sowie eine gute Verträglichkeit mit funktionellen Gruppen aus. Die Polymerisationen müssen jedoch unter Ausschluss von Sauerstoff ablaufen [96].

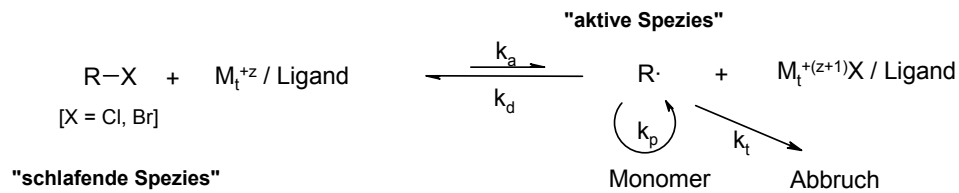
5.2 Mechanismus der ATRP

Der Gebrauch von Übergangsmetall-Komplexen zum Initiieren von radikalischen Polymerisationen stammt ursprünglich aus der organischen Synthese und geht auf die ATRA („Atom Transfer Radical Addition“) bzw. KHARASCH-Reaktion zurück [88]. Dabei wird die Kohlenstoff-Halogen-Bindung eines organischen Halogenids gespalten, und die gebildeten Radikale addieren anschließend an eine ungesättigte Doppelbindung. Der Katalysator durchläuft dabei eine reversible Ein-Elektronen Redox-Reaktion über die Abstraktion eines Halogens von einem organischen Halogenid gefolgt von einer Reduktion (Abgabe des Halogens an das Radikal der Doppelbindung) [97].



Schema 5-3: Mechanismus der Übergangsmetall-katalysierten ATRA [97]

Aus der Methodik der ATRA-Reaktion leiteten MATYJASZEWSKI und SAWAMOTO unabhängig voneinander die ersten ATRP-Systeme für Styrol [94] und Methylmethacrylat (MMA) [95] ab. Der Mechanismus der ATRP ist in Schema 5-4 dargestellt.



Schema 5-4: Mechanismus der Übergangsmetall-katalysierten ATRP [98]

Die Initiator- und Polymerradikale ($\text{R}\cdot$, „aktive Spezies“) werden durch eine reversible Redox-Reaktion generiert. Der Übergangsmetall-Komplex ($\text{M}_t^{+z}/\text{Ligand}$) durchläuft dabei eine 1-Elektronen-Oxidation und abstrahiert ein Halogenatom vom Initiator bzw. der Polymerkette („schlafende Spezies“). Die „aktivierte Spezies“ reagiert anschließend reversibel mit dem oxidierten Übergangsmetall-Komplex ($\text{M}_t^{+(z+1)}/\text{Ligand}$) in einem deaktivierenden Schritt zurück zur „schlafenden Spezies“. Diese Vorgänge laufen mit bestimmten Geschwindigkeitskonstanten für die Aktivierung k_a zur „aktiven Spezies“ bzw. Deaktivierung k_d zur „deaktivierten Spezies“ ab. Das Gleichgewicht liegt dabei weit auf der „schlafenden“ Seite, so dass die Konzentration der „aktiven Spezies“ – im Gegensatz zu freien radikalischen Polymerisationen – sehr gering ist [88]. Folglich sind Abbruchreaktionen (k_t) durch Rekombination von Radikalen oder Disproportionierungsreaktionen stark zurückgedrängt, was niedrige Polydispersitäten und eine gute Kontrolle über das Molekulargewicht ermöglicht.

Die Polymerkette wächst – wie in freien radikalischen Polymerisationen – durch die Addition einer „aktiven Spezies“ an ein Monomer mit der Geschwindigkeitskonstante k_p . Nach einem Abbruch der Reaktion ist jederzeit möglich, vom „schlafenden“ Kettenende erneut eine Polymerisation zu starten. So ergibt sich ein eleganter Zugang zu Blockcopolymeren [98-100]. Durch die Wahl eines geeigneten Initiators ist es zudem möglich, die Polymer-Endgruppe gezielt zu modifizieren (siehe Kapitel 5.2.2, Seite 53) [88].

5.2.1 Monomere

Mittels ATRP lassen sich eine Vielzahl von Monomerklassen polymerisieren. Erfolgreich eingesetzt wurden Styrole, (Meth)acrylate, (Meth)acrylamide oder Acrylnitrile.

Voraussetzung für die Polymerisation ist eine Substitution am radikalischen Kohlenstoffatom, die das wachsende Radikal („aktive Spezies“) stabilisieren kann [98]. Eine ATRP läuft je langsamer ab, desto geringer die beschriebene Gleichgewichtskonstante ist. Dies ist der Grund für die bisher nicht erfolgreich abgeschlossenen Versuche, relativ unreaktive Monomere wie Olefine, halogenierte Alkane oder Vinylacetat mittels ATRP zu polymerisieren [98].

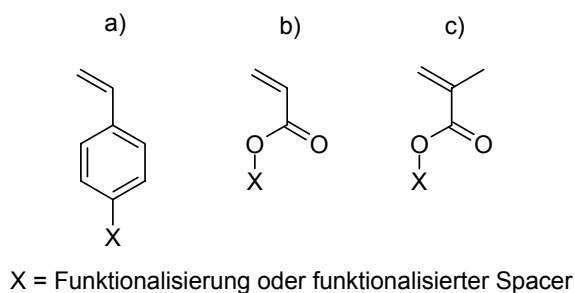
Jedes Monomer besitzt eine individuelle Gleichgewichtskonstante für die „aktive“ und „schlafende Spezies“ ($k_{eq.}=k_a/k_d$). Folglich müssen die optimalen Reaktionsbedingungen (Initiator, Konzentration und Typ des Katalysatorsystems, Temperatur, Lösungsmittel, Additive) jeweils individuell abgestimmt werden.

Auswahl der Monomere

In der vorliegenden Arbeit sollen Polymere einer Monomerkategorie synthetisiert werden, deren ATRP bereits gut verstanden sind bzw. kontrolliert werden kann. Idealerweise sind die zu verwendenden Monomere kommerziell erhältlich und müssen nicht synthetisiert werden. Zudem muss die Glasstemperatur der hergestellten Polymere hoch genug sein, damit die in den Untersuchungen einzuschreibenden OFGs stabil gelagert werden können (siehe Kapitel 4.3, Seite 24). Daraus folgt, dass eine Glasstemperatur der herzustellenden Polymere von mindestens 40-50°C Bedingung für die Auswahl der Monomere ist. Polymere mit höheren Glasstemperaturen als 40-50°C lassen sich im Labormaßstab in geeigneten Lösungsmitteln gut ausfällen und bereiten weniger Schwierigkeiten bei der Aufreinigung. Aus diesem Grund sollte die erreichbare Glasstemperatur idealerweise im Bereich 80-100°C liegen.

Darüber hinaus müssen die Polymere über eine geeignete funktionelle Gruppe in der Seitenkette der Monomereinheiten verfügen, so dass sie einer polymeranalogen Verknüpfung mit geeigneten Azobenzolchromophoren zugänglich sind.

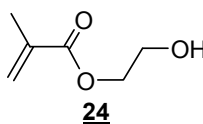
Die am intensivsten untersuchten und am besten beschriebenen Monomerklassen in der ATRP sind Styrol-, Acrylat- und Methacrylatderivate (siehe Schema 5-5).



Schema 5-5: Auswahl der Monomerklassen: a) Styrole, b) Acrylate, c) Methacrylate

In der Literatur sind nur wenige Untersuchungen von azobenzolhaltigen Polystyrol-Derivaten im Hinblick auf die Bildung von Oberflächenreliefgittern bekannt. Ein Grund dafür könnten Schwierigkeiten im Hinblick auf eine Funktionalisierung bzw. eine begrenzte Auswahl von geeigneten Styrolmonomeren sein. Acrylat- bzw. Methacrylatmonomere zeichnen sich durch eine breite Palette an Substitutionsmöglichkeiten an der Estergruppierung aus. Zudem ist es leicht möglich, über eine Veresterung von (Meth)acrylsäurechlorid mit einem geeigneten Molekül die gewünschte Funktionalität zur Verfügung zu stellen.

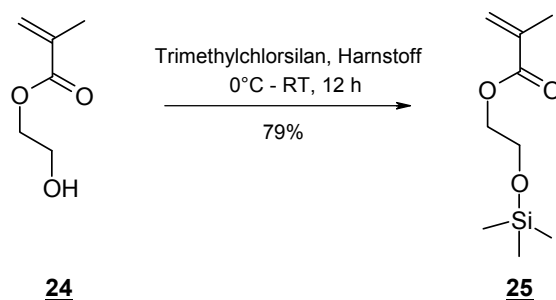
In der vorliegenden Arbeit werden Methacrylat-Monomere verwendet, weil deren Polymere im Gegensatz zu den ebenfalls häufig in OFG-Untersuchungen eingesetzten Polyacrylaten den Zugang zu höheren Glastemperaturen bieten. Für die angestrebte polymeranaloge Umsetzung muss das verwendete Methacrylat derart funktionalisiert sein, dass eine Umsetzung mit den Carbonsäure(chlorid)-Gruppen der anzubringenden Azobenzolchromophore ermöglicht wird. Eine weitere Voraussetzung ist die einfache Zugänglichkeit des Monomers; idealerweise sollte es kommerziell erhältlich sein. Die Wahl fiel auf die Verwendung einer Hydroxyl-Funktionalität, die sich durch eine Veresterung sowohl mit Carbonsäuren als auch Carbonsäurechloriden umsetzen lässt. Hinsichtlich dieser Forderungen – das zu verwendende Monomer sollte ein Methacrylat-Derivat sein und eine Hydroxyl-Funktionalität tragen – wird in der dieser Arbeit 2-Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) verwendet. Die Glas temperatur von Poly(HEMA) liegt mit ca. 86°C im geforderten Bereich [101].



Schema 5-6: Das Monomer HEMA **24** erfüllt die aufgestellten Bedingungen

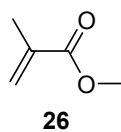
Die Hydroxyl-Funktionalität von **24** wird in der vorliegenden Arbeit mit einer Trimethylsilyl-Schutzgruppe (TMS) versehen, um die Abstraktion des Protons während der ATRP durch thermische Einflüsse und daraus resultierende Terminierungs- bzw. Vernetzungsreaktionen zu vermeiden (siehe Schema 5-7, Seite 53) [102]. Die TMS-Schutzgruppe ist nach der Polymerisation leicht durch saure Reaktionsbedingungen abspaltbar [102].

Die ATRP von HEMA-TMS und von HEMA wurde bereits eingehend untersucht [102, 103]. Möglich ist die Darstellung von Homo- und Copolymeren. Ein weiteres Anwendungsgebiet sind „Bürsten“-Polymere, in denen die Hydroxyl-Funktionalitäten der HEMA-Seitenketten mit einem Makroinitiatoren modifiziert werden [104, 105].



Schema 5-7: Synthese von 2-(Trimethylsilyloxy)ethylmethacrylat (HEMA-TMS) **25**

Für die zu synthetisierenden Copolymere wurde Methylmethacrylat (MMA) **26** (siehe Schema 5-8) als Comonomer ausgewählt. Die Copolymerisation von **26** und **25** mittels ATRP ist in der Literatur beschrieben und kann gut kontrolliert werden [104, 106-109]. Die Verwendung von MMA als Comonomer neben HEMA-TMS ermöglicht zudem eine gute Vergleichbarkeit der beiden Monomere in der ATRP, da das geschützte HEMA-Derivat eine ähnliche Löslichkeit bzw. Polarität wie MMA aufweist [102]. Weiterhin besitzt Poly(MMA) eine Glasübergangstemperatur von ca. 105°C, so dass der geforderte Bereich für den Glasübergang (80-100°C) in den darzustellenden Copolymeren erreicht werden kann.

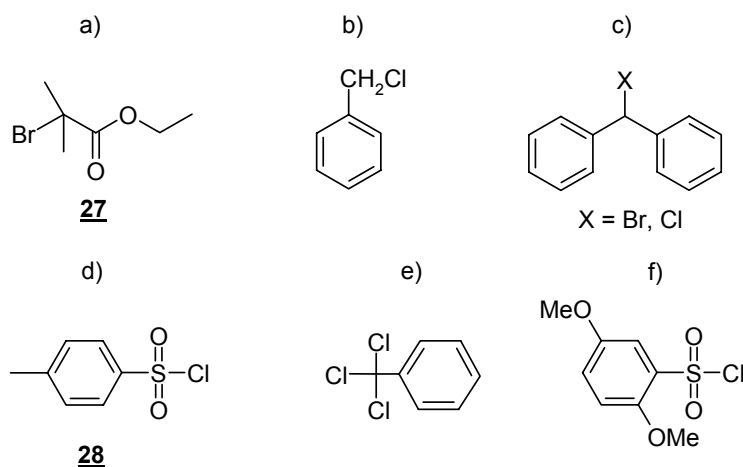


Schema 5-8: In der vorliegenden Arbeit als Comonomer verwendetes MMA **26**

5.2.2 Initiatoren

Die Stabilität der Kohlenstoff-Halogen-Bindung im Initiator ist von grundlegender Bedeutung für dessen Effizienz und damit für die Molekulargewichtsverteilung sowie für die Vorhersagbarkeit des Molekulargewichtes bzw. des Polymerisationsgrades ($DP = [M_0]/[Initiator_0]$). Eine zu schnelle Abstraktion des Halogenatoms führt zu einer temporär erhöhten Konzentration an Primärradikalen. Deren Rekombination verbraucht Initiator in einer Nebenreaktion, woraus höhere Molekulargewichte resultieren als das eingestellte Monomer-/Initiatorverhältnis vorgibt. Eine zu langsame Abstraktion ist unabhängig von der späteren Austauschbarkeit der Halogenatome in den wachsenden Ketten die Grundlage für eine breite (unerwünschte) Molekulargewichtsverteilung [107].

Da die Geschwindigkeit der Halogen-Abstraktion vom verwendeten Katalysatorsystem abhängt, müssen die Komponenten Initiator und Katalysator für eine erfolgreiche ATRP gut aufeinander abgestimmt sein



Schema 5-9: Beispiel für einige ATRP-Initiatoren: a) Bromisobuttersäureethylester **27**, b) Chlormethylbenzol, c) Brom-/Chlorphenylmethylbenzol, d) para-Toluol-sulfonylchlorid **28** und f) 2,5-Dimethoxysulfonylchlorid [88]

Als ATRP-Initiatoren werden organische Halogenverbindungen, die vorzugsweise Brom- bzw. Chlor-substituiert sind, eingesetzt [88]. Die Verwendung von Iod hat sich lediglich in der Kupfer-katalysierten ATRP von Acrylaten [110] bzw. in der Ruthenium- und Rhenium-katalysierten Polymerisation von Styrol [111, 112] bewährt, ist allerdings auf Grund der Lichtempfindlichkeit der entsprechenden Iodverbindung mit einem höherem präparativen Aufwand verbunden [98]. Fluor-Initiatoren werden nicht eingesetzt, da die C–F-Bindung zu stark ist und deswegen nicht in Gegenwart des Übergangsmetall-Komplexes homolytisch gespalten werden kann [98].

Seit der Vorstellung der ATRP sind eine große Anzahl von Initiatoren in der Literatur vorgestellt worden (siehe Schema 5-9) [88]. Eingesetzt werden können Alkylhalogenide mit einem Aryl-, Allyl- oder Carbonyl-aktivierten α -Kohlenstoffatom [88], polyhalogenierte Materialien (CCl_4 , CHCl_3 u.a.) [94, 113] sowie Verbindungen mit einer geschwächten R–X-Bindung (R=Stickstoff, Schwefel oder Sauerstoff).

Multifunktionale Initiatoren

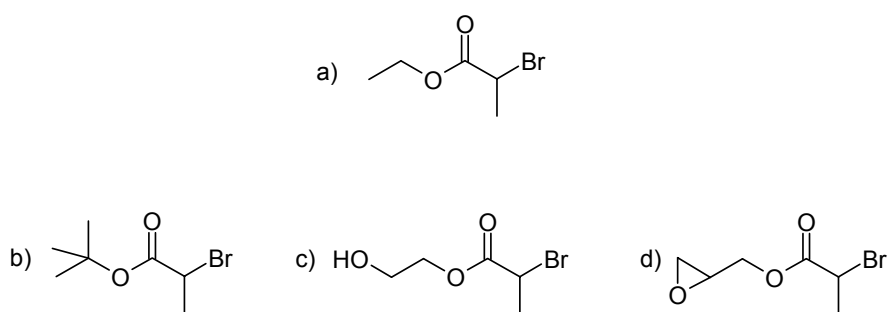
Durch die Verwendung von multifunktionalen Initiatoren ist es möglich, Sternpolymere zu synthetisieren. Bereits kurz nach der Vorstellung der ATRP für lineare Polymere in 1995 wurde der erste multifunktionale ATRP-Initiator zur Synthese von Sternpolymeren in der Literatur veröffentlicht. Dabei handelte es sich um Hexakis(Brommethyl)benzol, mit dem ein 6-armiges Polystyrol dargestellt wurde [114]. In der Folgezeit wurden die

verschiedensten Typen multifunktionaler Initiatoren synthetisiert und erfolgreich in die ATRP eingebracht [115-119]. Die Verwendung von funktionalisierten Calixarenen erlaubt beispielsweise die Darstellung von 4-, 6- oder 8-armigen Sternpolymeren [120]. In einem anderen Ansatz synthetisierten HEISE et al. neben einem 4-armigen Initiator auch dendritische 6- und 12-fach funktionalisierte Moleküle, mit denen die ATRP von Methacrylaten möglich ist [121].

Funktionalisierte Initiatoren

Aufgrund des lebenden Charakters der ATRP besitzen die dargestellten Polymere definierte Endgruppen, deren Gestalt vom eingesetzten Initiatormolekül abhängt. Das wachsende Kettenende ist mit dem Halogen des Initiators terminiert, die Kopfgruppe mit dem Rest des (homolytisch zwischen Kohlenstoff und Halogen) gespaltenen Initiators [88].

Dieser Rest kann eine geeignete Funktionalisierung tragen, um die Polymer-Endgruppe gezielt zu modifizieren. Bedingung für den Einsatz funktionalisierter Initiatoren ist neben den bereits beschriebenen Voraussetzungen (siehe Seite 51), dass die einzubringende funktionelle Gruppe des verwendeten Initiator keine Reaktionen mit dem ATRP-System eingeht [88]. Möglich ist beispielsweise die Substitution der Ethylgruppe eines 2-Brompropionsäureethylesters durch eine Hydroxyethyl-, tert.-Butyl-, oder Glycidolfunktionalität (siehe Schema 5-10) [88].



Schema 5-10: Die Ethylestergruppe des Initiators 2-Brompropionsäureethylester a) kann durch eine b) tert.-Butyl-, c) Hydroxyethyl- oder d) Glycidolestergruppe ersetzt werden [88]

Auswahl der verwendeten Initiatoren

Die Auswahl der in der vorliegenden Arbeit verwendeten Initiatoren wird zu einem späteren Zeitpunkt im Rahmen der Vorstellung der durchgeführten Polymerisationen detailliert beschrieben (siehe Kapitel 6.6-6.7, Seiten 79-95).

5.2.3 Katalysatorsysteme

ATRP-Katalysatorsysteme sind aus einem Übergangsmetall und einem Liganden zusammengesetzt, wobei folgende Voraussetzungen erfüllt werden müssen [88]:

- Das Metall im Zentrum des Komplexes muss mindestens zwei Oxidationszustände aufweisen.
- Das Metall muss eine hohe Affinität zu Halogenen besitzen.
- Die Koordinationsumgebung sollte durch eine Oxidation um ein Halogenatom erweiterbar sein.
- Der Ligand sollte das Metall relativ stark komplexieren.

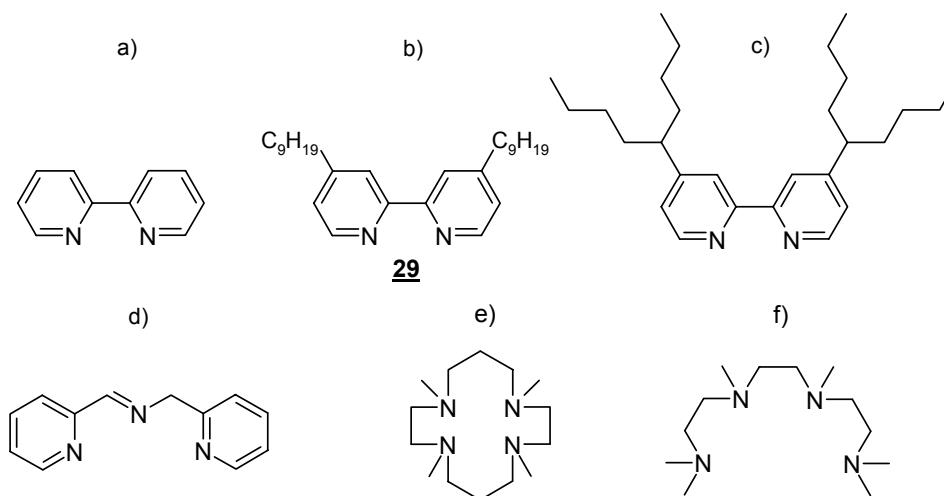
Um die ATRP von Redox-initiierten Polymerisationen abzugrenzen und die Kontrolle der Reaktion zu gewährleisten, muss das oxidierte Übergangsmetall schnell reduziert werden können, um die Polymerradikale schnell zurück in die „schlafende Spezies“ zu überführen.

Es wurde bereits eine Vielzahl von Übergangsmetallen in der ATRP verwendet: Molybdän [122], Mangan und Rhenium [111], Ruthenium [95], Eisen [123], Nickel [124], Palladium [125] oder Kupfer [126] konnten erfolgreich eingesetzt werden. Der komplexierende Ligand ist für die Löslichkeit des Übergangsmetalls sowie die Einstellung des Redoxpotentials des gebildeten Übergangsmetall-Komplexes und somit in Verbindung mit dem Übergangsmetall für die Gleichgewichtslage zwischen „schlafender“ und „aktiver Spezies“ verantwortlich [88]. Kupfer in Verbindung mit stickstoffhaltigen Liganden ist das am häufigsten eingesetzte Katalysatorsystem in der ATRP. Die Gründe dafür sind geringe Kosten und die Möglichkeit einer leichten Übertragung auf die Polymerisationen von Styrolen, (Meth)acrylaten, Amiden oder Acrylnitril.

Stickstoffhaltige Liganden

Stickstoffhaltige Liganden werden in der Kupfer- und Eisen-katalysierten ATRP eingesetzt. In der Kupfer-katalysierten ATRP beeinflusst die Koordinationssphäre des Übergangsmetalls entscheidend die Aktivität des Katalysatorsystems: Während einzähnige Liganden keine Kontrolle über die Polymerisation zulassen, sind mehrzähnige Liganden erfolgreich verwendet worden (siehe Schema 5-11, Seite 57) [88]. Dabei spielen elektronische und sterische Effekte eine wichtige Rolle. Eine reduzierte Aktivität

wird bei starken sterischen Behinderungen am Metallzentrum sowie im Fall von elektronenziehenden Substituenten am Liganden beobachtet [88].



Schema 5-11: Beispiele für stickstoffhaltige Liganden: a) 2,2'-Bipyridin, b) 4,4'-Diphenyl-2,2'-Bipyridin **29**, c) 4,4'-Bis-(1-Butylpentyl)-2,2'-bipyridin, d) Pyridin-2-ylmethylpyridin-2-ylmethylenamin, e) 1,4,8,11-Tetramethyl-1,4,8,11-tetra-azacyclotetradecan f) 1,4,7,10,10-Hexamethyltriethyltetraamin (HMTETA)

Die Aktivität stickstoffhaltiger Liganden nimmt mit der Zahl der Koordinationsstellen ($N_4 > N_3 > N_2 > N_1$) und steigender Anzahl verbindender Kohlenstoffatome ($C_2 > C_3 > C_4$) ab. Darüber hinaus ist die Aktivität für verbrückte und zyklische Systeme höher als für lineare Vertreter.

Phosphorhaltige Liganden

Phosphorhaltige Liganden können als komplexbildende Komponente mit den Übergangsmetallen Rhenium, Ruthenium, Eisen, Rhodium, Nickel und Palladium verwendet werden [88]. Ausgeschlossen ist der Einsatz in Verbindung mit Kupfer. Am häufigsten wird Triphenylphosphin in Verwendung mit den genannten Übergangsmetallen benutzt, Tri-(n-Butyl)phosphin kann in Systemen auf Nickel- [127, 128] oder Eisenbasis [123, 129] verwendet werden.

Auswahl der verwendeten Katalysatorsysteme

Die Auswahl der in der vorliegenden Arbeit verwendeten Katalysatorsysteme wird zu einem späteren Zeitpunkt im Rahmen der Vorstellung der durchgeführten Polymerisationen detailliert beschrieben (siehe Kapitel 6.6-6.7, Seiten 79-94).

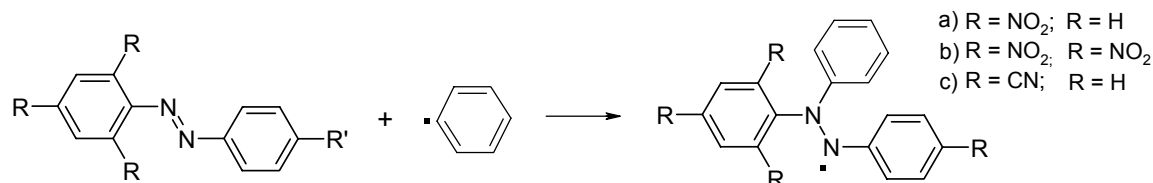
5.3 Einfluss von Azobenzol in radikalischen Polymerisationen

In der vorliegenden Arbeit sollen die Azobenzolchromophore polymeranalog mit der Seitenkette der entsprechenden Präpolymere verknüpft werden. Diese Vorgehensweise ermöglicht einen kontrollierten Einbau der Chromophore in die Polymerkette (siehe Kapitel 6.8, Seite 96). Ein weiterer Grund für die nachträgliche Modifizierung der Präpolymere ist ein möglicherweise auftretender retardierender (verzögernder) Einfluss durch die Azobenzolgruppe in der ATRP, der die Kontrolle über das Molekulargewicht bzw. den Umsatz und den Einbau von azobenzolhaltigen Monomeren in die Polymerkette stark erschweren würde.

5.3.1 Retardierende Effekte in freien radikalischen Polymerisationen

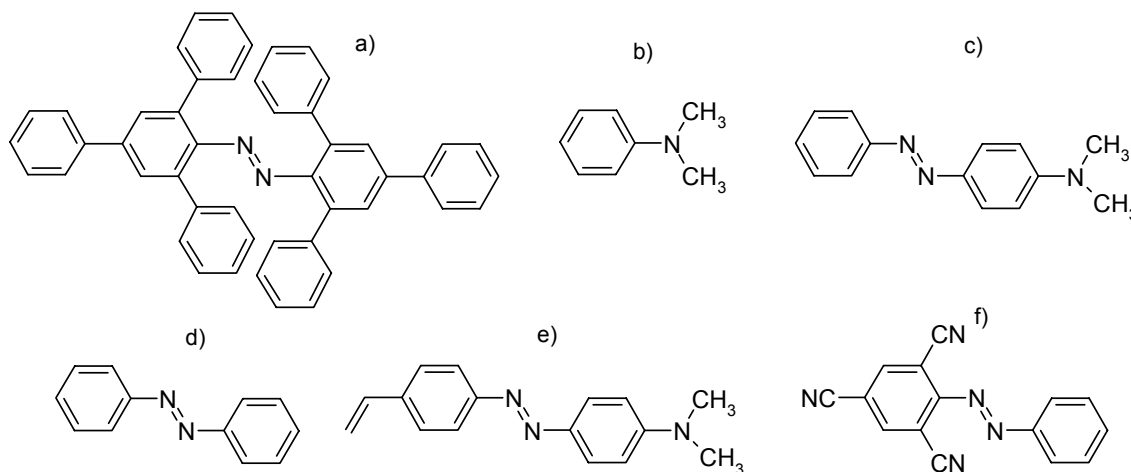
In freien radikalischen Polymerisationen ist die Retardierung durch Azobenzolderivate bereits lange bekannt [130-132]. In Untersuchungen zur Polymerisation von 4-Vinyl-4'-dimethylaminoazobenzol (VDAAB) stellten BRAUN et al. fest, dass sich dieses azobenzolhaltige Monomer nicht homopolymerisieren lässt. Möglich ist jedoch eine Copolymerisation mit Styrol, wobei die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigendem Anteil des eingesetzten VDAAB abnimmt. Ansätze mit 50 Mol% VDAAB lassen sich nicht mehr polymerisieren [131]. In einer weiteren Untersuchung polymerisierten OLAJ et al. Styrol mit den Initiatoren Azoisobuttersäuredinitril (AIBN) und Dibenzoylperoxid **21** (BPO) in Gegenwart von nichtpolymerisierbaren aromatischen Azobenzolen. In beiden Fällen erniedrigte sich die Polymerisationsgeschwindigkeit [133, 134]. Ebenfalls bekannt sind starke Retardierungseffekte von unsubstituiertem Azobenzol auf durch BPO ausgelöste Polymerisationen von Vinylchlorid bzw. MMA [130].

Die Retardierung beruht auf einer Reaktion der Azobenzolgruppe mit Initiatorfragmenten bzw. mit Polymerradikalen. Dies ist durch die Reaktion von Azobenzolderivaten mit thermisch zerfallendem BPO ESR-spektroskopisch nachweisbar [132]. Sowohl elektronenziehend als auch -schiebend substituierte Azobenzole können mit Initiatorfragmenten oder Polymerradikalen zu resonanzstabilisierten Triarylhydrazylen reagieren, die stabiler sind als ein Polymerradikal. Folglich kann das abgesättigte Initiatorfragment bzw. Polymerradikal nicht mehr in das Polymerwachstum eingreifen (siehe Schema 5-12, Seite 59) [132].



Schema 5-12: Azobenzolderivate und Benzoylradikale reagieren zum Triarylhydrazyl [132]

Eine Variation der Substituenten am Azobenzol verändert neben der Stabilität der intermediär gebildeten Triarylhydrazyle auch die retardierende Wirkung des betreffenden Azobenzolderivates. Um diese Annahme zu prüfen, (co)polymerisierten BRAUN et al. in verschiedenen Ansätzen Styrol in Substanz mit dem Initiator AIBN bei 60°C in Gegenwart von Hexaphenylazobenzol (HPAB), Azobenzol (AB), Dimethylaminoazobenzol (DAAB), VDAAB und 2,4,6-Tricyanoazobenzol (TCNAB) (siehe Schema 5-13).



Schema 5-13: Zu Untersuchungen des retardierenden Effekts eingesetzte Azobenzolderivate a) HPAB, b) DMA, c) DAAB, d) AB, e) VDAAB sowie f) TCNAB [132]

Als Vergleichssubstanz wurde in einem weiteren Versuch Dimethylanilin (DMA) eingesetzt, um den Einfluss der Dimethylaminogruppe zu kontrollieren [132]. DMA und HPAB übten keinen Einfluss auf die Styrol-Polymerisation aus, während die anderen Substanzen retardierend wirkten. Dilatometrische Messungen ergaben eine Zunahme des Retardierungsgrades in der Reihenfolge HPAB < DAAB < AB < VDAAB < TCNAB [132]. Die beschriebene Reihenfolge kann über die Strukturen der untersuchten Azobenzolderivate erklärt werden: Im HPAB schirmen die vier Phenyl-Substituenten in ortho-Stellung die Azobenzolgruppe fast vollständig ab. Bei gleichen molaren Verhältnissen zeigt AB eine höhere Retardierungstendenz als DAAB, was mit der Dimethylaminogruppe im DAAB zusammenhängt. Es wurde jedoch kein Einfluss von

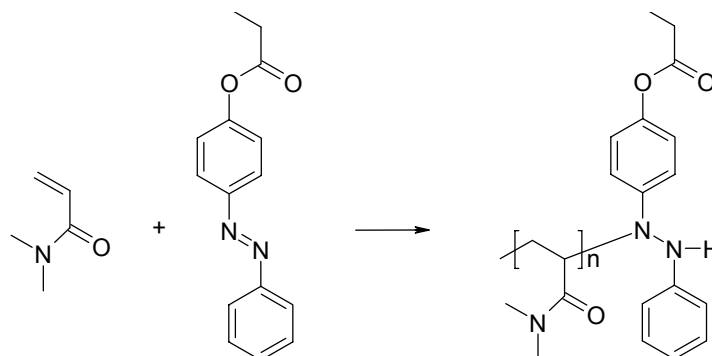
DMA auf die Polymerisation beobachtet, was die Autoren mit gegenläufigen Effekten begründen [132]: Tertiäre Amine wie DMA können eine Beschleunigung des Peroxidzerfalls bewirken, andererseits auch mit Initiator-Radikalen reagieren, wodurch eine Beschleunigung als auch eine Verzögerung induziert werden kann [135]. VDAAB-Hydrazyle sind durch chinoide Grenzstrukturen besser stabilisiert als die analogen Vertreter von DAAB und AB. Im TCNAB lassen die drei Cyano-Substituenten als starke Elektronenakzeptoren eine Vielzahl von Grenzstrukturen zu. Das TCNAB-Hydrazyl ist somit am stärksten Mesomerie-stabilisiert [132].

KRÖGER et al. wiesen ebenfalls einen retardierenden Effekt in der freien radikalischen Copolymerisation von N,N-Dimethylacrylamid (DMAm) mit dem azobenzolhaltigen Comonomer 4-((Phenylazo)phenyl)acrylat (PAPA) nach [136]: Mit steigendem PAPA-Anteil sinken das Molekulargewicht und der Umsatz. Die Homopolymerisation von DMAm in Gegenwart der Modellschubstanz 4-((Phenylazo)phenyl)propionat (PAPP) wies ebenfalls mit steigendem PAPP-Anteil im Ansatz sinkende Molekulargewichte auf, was als eindeutiger Nachweis der Retardierung durch die Azobenzolgruppe bewertet wurde [137]. Das UV/Vis-Spektrum eines in Gegenwart von PAPP hergestellten Poly(DMAm)s zeigt neben der Absorptionsbande des Amids zwei Schultern, die im Spektrum eines (ohne PAPP-Zusatz hergestellten) Poly(DMAm)s nicht auftauchen.



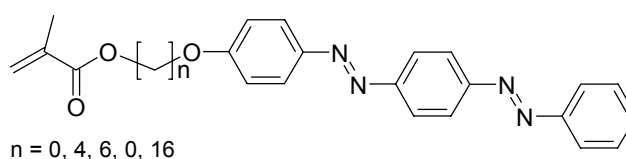
Schema 5-14: Von KRÖGER et al. verwendetes azobenzolhaltiges Comonomer PAPA (links) und nicht polymerisierbare Modellverbindung PAPP [136]

Die Schultern wurden substituierten Akylanilinen bzw. aromatischen Hydrazinen zugeordnet. Daraus wurde ein Radikalangriff auf die Azobenzolgruppe unter Bildung eines alkyl-substituiertes Hydrazin postuliert (siehe Schema 5-15) [137].



Schema 5-15: Polymerisation von DMAm in Gegenwart der Modellschubstanz 4-Phenylazophenoxypionat mit einem postulierten Kettenabbruch durch die Bildung von substituierten Hydrazinderivaten [137]

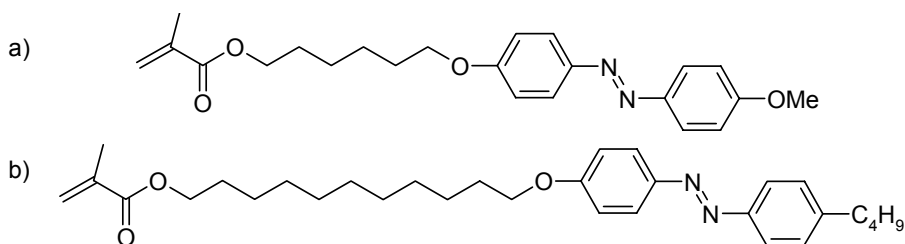
Es ist möglich, retardierende Effekte in der freien radikalischen Polymerisation von azobenzolhaltigen Monomeren durch Wahl eines geeigneten Lösungsmittels zurückzudrängen [138]. KRÜGER et al. synthetisierten eine Polymerreihe aus azobenzolhaltigen Monomeren und stellten dabei in den Lösungsmitteln THF, Dioxan und Toluol starke retardierende Effekte fest, die zu sehr niedrigen Umsätzen bzw. Molekulargewichten führten. Die Verwendung des Lösungsmittels DMF ermöglichte jedoch die Synthese von azobenzolhaltigen Polymeren höherer Molekulargewichte mittels einer Fällungspolymerisation. Dabei stiegen die Molekulargewichte mit steigenden Initiatorkonzentrationen an. Eine Erklärung für dieses unerwartete Verhalten konnten KRÜGER et al. nicht geben [138].



Schema 5-16: Von KRÜGER et al. eingesetzte Monomere zur Darstellung azobenzolhaltiger Polymere mittels einer freien radikalischen Polymerisation [138]

5.3.2 Azobenzolhaltige ATRP-Polymere

In der vorliegenden Arbeit wird mit der lebend radikalischen ATRP-Technik polymerisiert. Auf Grund des „lebenden“ Charakters der ATRP liegt im Vergleich zur freien radikalischen Technik nur eine sehr geringe Radikalkonzentration vor (siehe Kapitel 5.2, Seite 49). Deswegen ist anzunehmen, dass retardierende Effekte der Azobenzolgruppe in der ATRP möglicherweise einen geringeren Einfluss auf die Polymerisation ausüben. In der Literatur sind zu diesem Thema keine Untersuchungen veröffentlicht worden. Die Publikationen zur Polymerisation von azobenzolhaltigen Monomeren (siehe Schema 5-17) mittels ATRP von HE et al. und TIAN et al. beschreiben die Darstellung der Polymere, gehen jedoch nicht auf den vermuteten retardierenden Einfluss der Azobenzolgruppe ein [139, 140].



Schema 5-17: Azobenzolhaltige Monomere, die mittels ATRP polymerisiert wurden: a) HE et al. [139] und b) TIAN et al. [140] synthetisierten Polymere mit unterschiedlichen Molekulargewichten.

In den beiden Veröffentlichungen wurden die Monomere zu verschiedenen Molekulargewichten polymerisiert. Zu diesem Zweck wurden die Verhältnisse der eingesetzten Monomer- zu Initiatorkonzentrationen variiert [139, 140]. Die Resultate zeigen ein leicht von den Erwartungen abweichendes Verhalten; dies ist möglicherweise auf einen auch in der ATRP auftretenden retardierenden Effekt der Azobenzolgruppe zurückzuführen [139, 140].

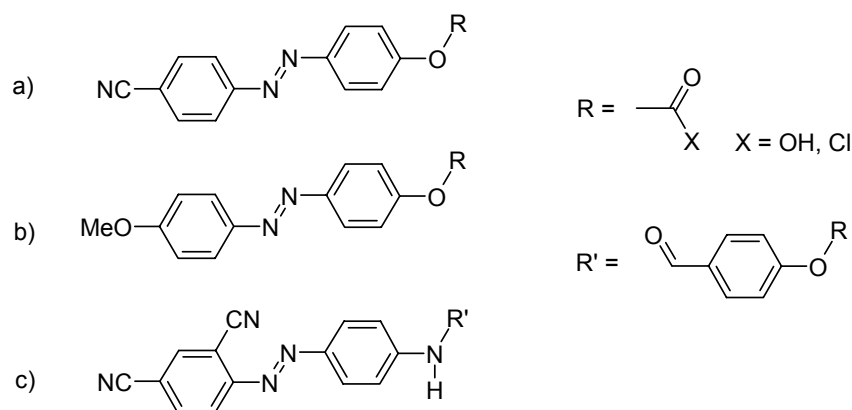
Eine genaue Beurteilung der Ergebnisse im Hinblick auf eine Retardierung der Polymerisationen durch die Azobenzolgruppe ist jedoch nicht möglich, weil die Reaktionsbedingungen dafür nicht optimiert waren.

In der vorliegenden Arbeit wird der Einfluss der Azobenzolgruppe auf die ATRP gezielt in drei Polymerreihen untersucht. Dabei wird MMA einerseits mit einem azobenzolhaltigen Monomer copolymerisiert und andererseits in Gegenwart einer azobenzolhaltigen Modellschubstanz umgesetzt. In einer dritten Polymerreihe werden sowohl das azobenzolhaltige Monomer, als auch die Modellschubstanz in die Reaktion eingesetzt. Unter Variation der eingesetzten Azobenzolanteile bei einem konstant eingestellten Molekulargewicht und gleichen Reaktionszeiten sollte eine Beurteilung eines in der ATRP auftretenden retardierenden Effekts möglich sein. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden ausführlich in Kapitel 6.6 (Seite 79) vorgestellt.

6 Synthese

6.1 Azobenzolchromophore

In der vorliegenden Arbeit sollen verschiedene Azobenzolchromophore synthetisiert werden, die über ein Sauerstoffatom (Phenoxy-Azobenzole) bzw. ein Stickstoffatom (Amino-Azobenzole) mit einem funktionalisierten Spacer versehen sind.

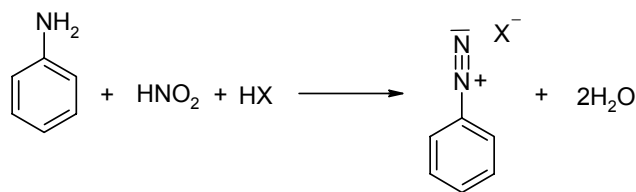


Schema 6-1: Grundkörper der zu synthetisierenden Azobenzol-Grundkörper: a) und b) Phenoxy-Azobenzole und c) Amino-Azobenzol

6.1.1 Synthese der Azobenzol-Grundkörper

Ausgangsverbindungen für Azobenzole sind aromatische Amine, die in eine Diazoniumverbindung umgewandelt und anschließend mit einem Aromaten bzw. einer aliphatischen Komponente zum Azobenzol umgesetzt (gekuppelt) werden [141].

Aromatische Diazoniumverbindungen wurden 1858 von GRIESS entdeckt. Er wählte die dabei Bezeichnung „Diazoverbindung“, da er ursprünglich der Ansicht war, dass zwei Wasserstoffatome des Benzolrings durch zwei Stickstoffatome ersetzt worden waren [141, 142]. Die in der modernen organischen Chemie wichtigste Methode zur Darstellung aromatischer Diazoniumsalze ist die Einwirkung von salpetriger Säure auf Amine in saurem Medium bei tiefen Temperaturen (siehe Schema 6-2, Seite 64) [141]. Aromatische Diazoniumverbindungen sind über mesomere Grenzstrukturen stabilisiert. Aliphatische Diazoniumverbindungen dagegen zerfallen während der Diazotierung unter Abspaltung von Stickstoff in die entsprechenden Alkohole [143].



Schema 6-2: Diazotierung eines aromatischen Amins mit salpetriger Säure in saurem Medium [141]

Als Reaktionsmedien für Diazotierungen werden in den häufigsten Fällen verdünnte oder wässrige Mineralsäuren verwendet; die Reaktion wird häufig mit Natriumnitrit als Quelle für die salpetrige Säure durchgeführt. Schwach basische Amine werden in konzentrierter Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Eisessig-Schwefelsäure-Mischungen mit Nitrosylschwefelsäure diazotiert. Nitrose Gase, die GRIESS benutzte, werden in der modernen Synthese kaum noch verwendet [141].

Von den zahlreichen Methoden zur Herstellung von Azobenzolen besitzt die Azokupplung den breitesten Anwendungsbereich [141]. Dabei reagiert die erzeugte Diazoniumverbindung mit einem geeigneten aromatischen bzw. aliphatischen Molekül zum entsprechenden Azobenzol. Die Kupplungsreaktion folgt einem Zeitgesetz zweiter Ordnung [144] und verläuft als elektrophile aromatische Substitution umso schneller, je stärker elektrophil die Diazoniumverbindung und je stärker nucleophil die Kupplungskomponente ist [145, 146].

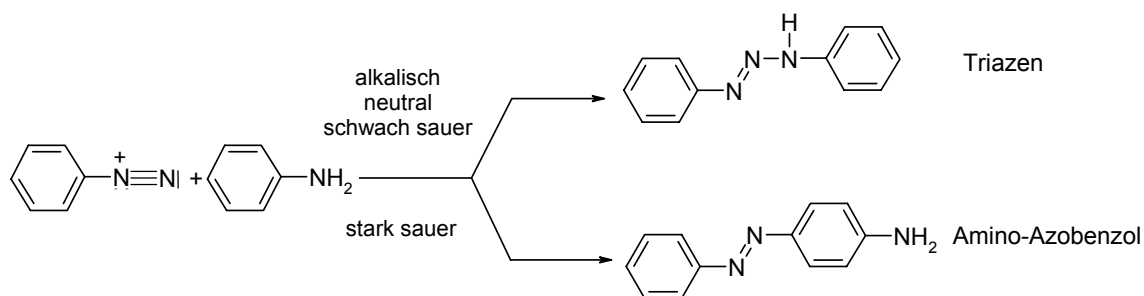
Azokupplungen mit Phenolen

Die Azokupplung einer Diazoniumverbindung mit einem Phenol ist in der organischen Chemie sehr gut bekannt und beschrieben [147]. Die Phenole reagieren erheblich schneller in Form ihrer Phenolate, die gute Elektronendonatoren darstellen, als in ihrer undissoziierten Form. Aus diesem Grund werden Azokupplungen mit Phenolen in alkalischen Medien durchgeführt [147].

Azokupplungen mit aromatischen Aminen

Amino-Azobenzole werden durch die Kupplung einer Diazoniumverbindung mit einem aromatischen Amin erhalten. Aromatische Amine koppeln im Gegensatz zu Phenolen aus der neutralen Form heraus [148]. Relativ problematisch gestaltet sich die Kupplung einer Diazoniumverbindung mit primären Aminen. Dabei können in Abhängigkeit von der Acidität des Reaktionsmediums Diazoverbindungen (Triazene), Amino-Azobenzole oder Gemische entstehen (Schema 6-3, Seite 65) [141]. In alkalischen oder neutralen Medien

kuppelt die Diazoniumverbindung bevorzugt am Aminstickstoff als der Stelle höchster Elektronendichte, so dass die Bildung von Triazen bevorzugt ist. In schwach sauren Lösungen entstehen neben Triazen auch geringe Anteile des Amino-Azobenzols, während die Kupplung im stark sauren Milieu ausschließlich Amino-Azobenzole hervorbringt. Bei zu niedrigen pH-Werten ist die Konzentration des freienamins jedoch so gering, dass die Kupplungsgeschwindigkeit stark abfällt [148].



Schema 6-3: Abhängigkeit des Reaktionsverlaufs einer Azokupplung mit primären Aminen vom pH-Wert

Die Darstellung von primären Amino-Azobenzolen ist prinzipiell auf drei verschiedenen Wegen möglich durch

- die Umlagerung eines Triazens zum Amino-Azobenzol [148-150]
- eine Azokupplung in stark sauren Reaktionsmedien [64]
- eine Blockierung der primären Aminogruppe des Anilins mit einer Schutzgruppe [148]

Diese drei Syntheserouten sollen in der vorliegenden Arbeit zur Darstellung von 4-(2,4-Dicyanophenylazo)anilin **43** getestet werden (siehe Kapitel 6.3.1, Seite 70).

6.2 Darstellung der Phenoxy-Azobenzole

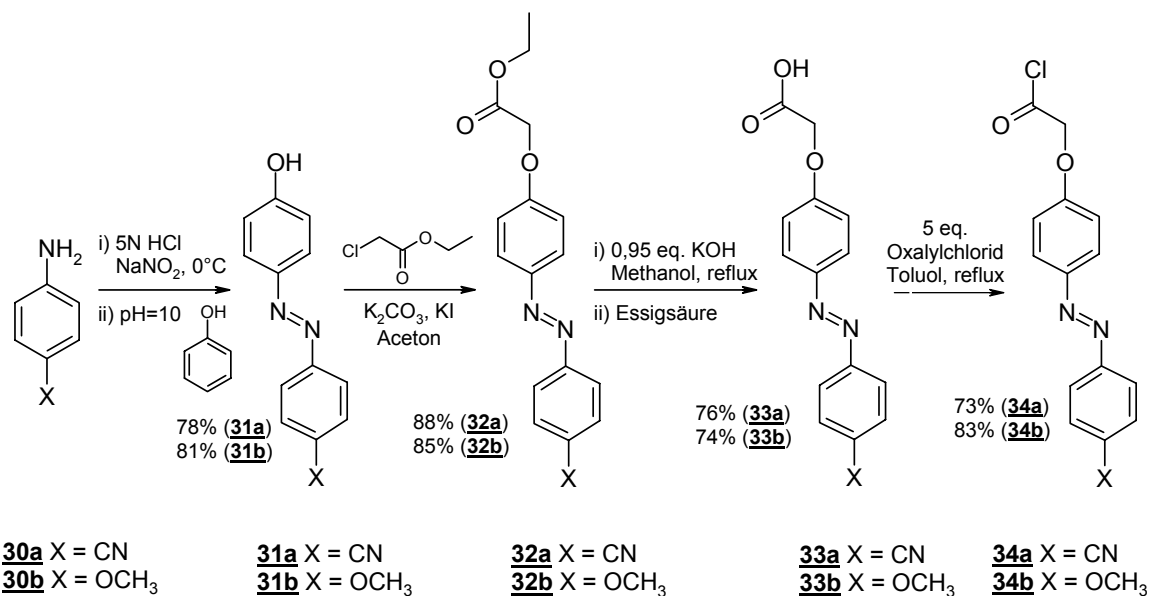
Auswahl des funktionalisierten Spacers

Grundbedingung für die Auswahl eines geeigneten Spacers zwischen dem Azobenzolgrundkörper und einem Prä(co)polymer ist die notwendige Funktionalisierung des Azobenzols mit einer Carbonsäure(chlorid)gruppe, die eine polymeranaloge Verknüpfung mit den HEMA-(Co)monomereinheiten der entsprechenden Präpolymere zulässt (siehe Kapitel 6.8, Seite 96). Darüber hinaus muss der funktionalisierte

Azobenzol-Grundkörper leicht zugänglich sein, um eine Herstellung im größeren Maßstab zu gestatten. Ein weiteres Kriterium ist die Notwendigkeit einer quantitativen Abtrennung nicht umgesetzter Chromophore vom resultierenden azobenzolhaltigen Polymer im Anschluss an die polymeranaloge Umsetzung. Die Spacerstruktur soll immer gleich sein, um eine Vergleichbarkeit der zu synthetisierenden Polymerreihen zu ermöglichen.

Die Wahl fiel auf einen Carbonsäure(chlorid)-funktionalisierten Acetoxyspacer, der leicht über die phenolische Hydroxylgruppe am Azobenzol-Grundkörper aufgebaut werden kann. Das im Anschluss an die polymeranaloge Umsetzung abzutrennende Azobenzolcarbonsäurederivat **33a** bzw. **33b** ist aufgrund des kurzen Spacers relativ polar und löst sich gut in dem Fällungsmittel Methanol. Somit ist eine quantitative Abtrennung freier Azobenzolchromophore gewährleistet. Es ergibt sich folgender Syntheseweg für die Phenoxy-Azobenzole **34a** bzw. **34b** (siehe Schema 6-4):

In der ersten Stufe wird das entsprechende Anilinderivat **29a** bzw. **29b** in wässriger Salzsäure in die Diazoniumverbindung überführt und anschließend in einer alkalischen Azokuppung mit Phenol zu 4-(4-Cyanophenylazo)phenol **30a** bzw. 4-(4-Methoxyphenylazo)phenol **30b** umgesetzt [147].



Schema 6-4: Syntheseweg zur Darstellung der Phenoxy-Azobenzole **34a** bzw. **34b**

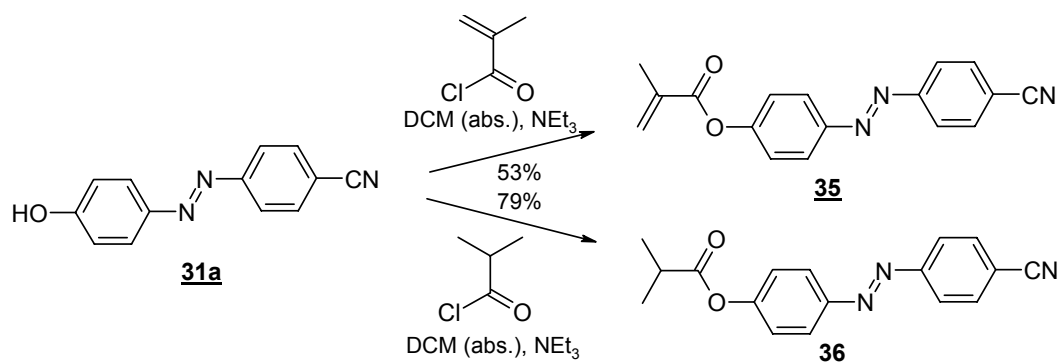
Im nächsten Schritt wird eine WILLIAMSISCHE Ethersynthese mit Chloressigsäureethylester durchgeführt. Dabei deprotoniert das zugesetzte Kaliumcarbonat das Azobenzol **31**, das anschließend durch den Chloressigsäureethylester O-alkyliert wird. Letzterer wird zuvor durch eine katalytische Menge Kaliumiodid in-situ in das Iodid überführt [151].

Der erhaltene Azobenzolphenoxyester **32** wird mit Kaliumhydroxid in Methanol zum entsprechenden Carboxylat verseift und mit Essigsäure zur korrespondierenden Säure **33** protoniert [152]. Während **33b** in einem Überschuss Kaliumhydroxid verseift werden kann, muss in der Synthese von 4-((4-Cyanophenylazo)phenoxy)essigsäure **33a** die Hydrolyseempfindlichkeit der Cyano-Funktionalität gegenüber basischen Einflüssen berücksichtigt werden. Aus diesem Grund wird hier mit einem leichten Unterschuss an Hydroxid-Ionen gearbeitet [152].

In der letzten Stufe wird die Azobenzolcarbonsäure **33** in das entsprechende Säurechlorid **34** umgewandelt. Konträr zu herkömmlichen Prozeduren wird das Chlorierungsreagenz nicht als Lösungsmittel verwendet, sondern lediglich ein vierfacher Überschuss Oxalylchlorid in trockenem Toluol vorgelegt, um das Oxalylchlorid anschließend quantitativ abtrennen zu können [147, 152]. Die Wahl des Chlorierungsmittels fiel auf Oxalylchlorid, da dieses Reagenz nach THOMAS et al. im Gegensatz zum üblicheren Thionylchlorid eine geringere Tendenz zeigt, als Vernetzungskomponente in nachfolgenden polymeranalogen Umsetzungen aufzutreten [153]. Um solche Vernetzungen vollständig auszuschließen, muss das überschüssige Chlorierungsreagenz in der Aufarbeitung quantitativ abgetrennt werden. Zu diesem Zweck werden das Lösungsmittel und eventuell noch vorhandenes Oxalylchlorid mehrmals (unter Schutzgas) abdestilliert und das Produkt anschließend nach Zugabe von Petrolether bei -18°C auskristallisiert.

6.2.1 *Phenoxy-Azobenzolmonomere und –propionate für die ATRP*

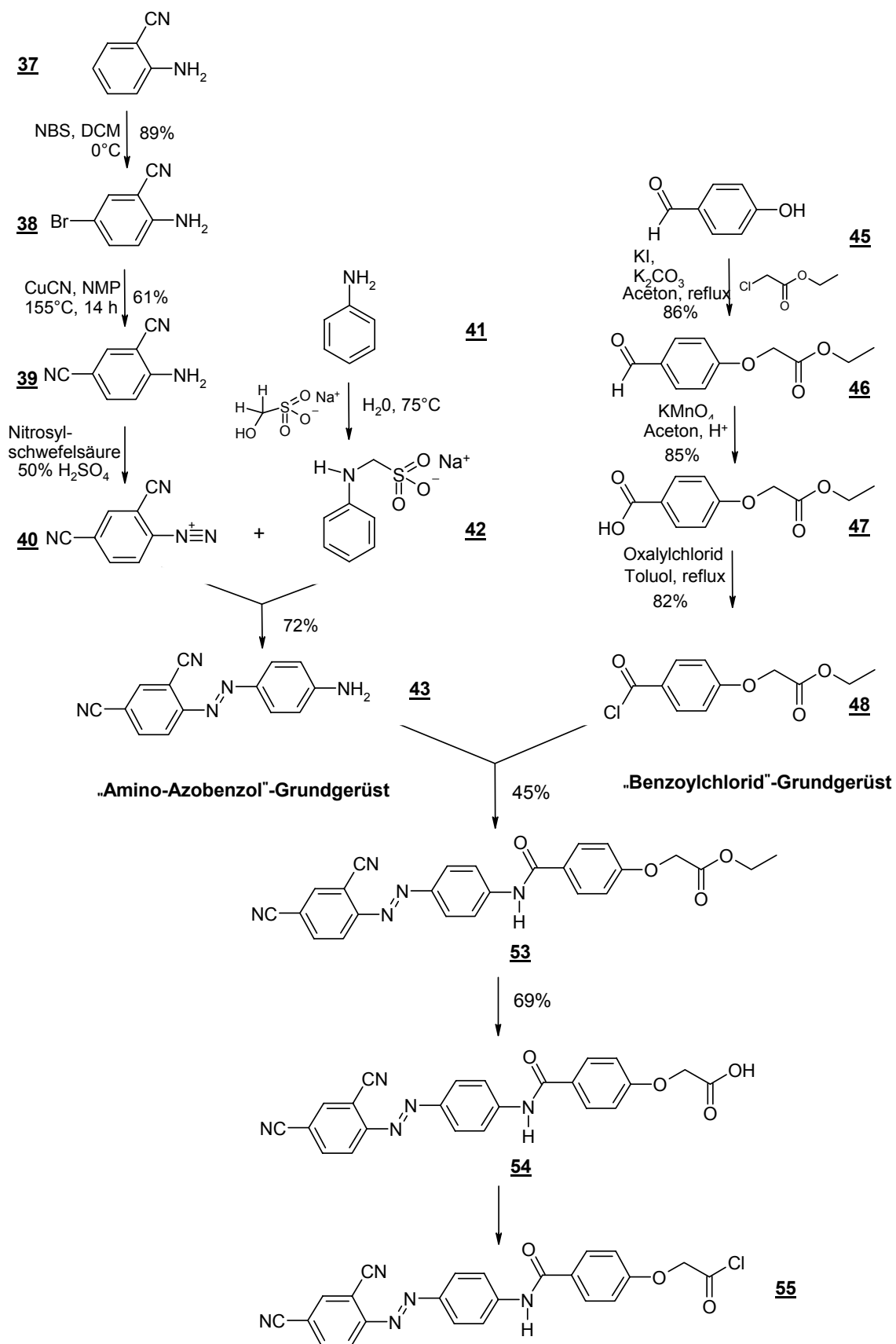
Für Untersuchungen zu retardierenden Effekten der Azobenzolgruppe in der ATRP (siehe Kapitel 6.6, Seite 79) werden das Monomer 4-((4-Cyanophenylazo)phenoxy)methacrylat **35** (CPAPMA) und die nichtpolymerisierbare Modellsubstanz 4-((4-Cyanophenylazo)phenoxy)methylpropionat (CPAPMP) **36** hergestellt. Dafür wird Methacrylsäurechlorid bzw. Methylpropionylchlorid mit 4-(4-Cyanophenylazo)phenol **31a** unter Zusatz von Triethylamin als Protonenfänger in DCM verestert (siehe Schema 6-5, Seite 68). Die Produkte werden durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Ethanol aufgereinigt. Auf Grund der Neigung von Methacrylaten, thermisch zu polymerisieren, wird CPAPMA **35** nicht in siedendem Ethanol (bei ca. 76°C) umkristallisiert, sondern bei ca. 50°C. Deswegen ist die Ausbeute (53%) geringer als bei der Modellsubstanz CPAPMP **36** (79%).



Schema 6-5: Syntheseweg zur Darstellung von CPAPMA **35** und CPAPMP **36**

6.3 Darstellung der Amino-Azobenzole

Um zum Einfluss der Chromophorstruktur auf die OFG-Bildung zu untersuchen, wird in Anlehnung an die PAPs der BAYER AG auch der Chromophor 4-(4-((2,4-Dicyanophenylazo)phenyl)carbamoyl)phenoxyessigsäurechlorid **55** hergestellt. Dabei wird eine konvergente Synthesestrategie angewendet, in der zuerst die beiden Vorstufen „Amino-Azobenzol“- und „Benzoylchlorid“-Grundgerüst dargestellt werden, die anschließend miteinander verknüpft werden. Zur Bereitstellung von **55** sind nachfolgend zwei weitere Stufen notwendig (siehe Schema 6-6, Seite 69).



Schema 6-6: Syntheseweg zur Darstellung des Zielmoleküls 4-(4-((2,4-Dicyanophenyl-azo)phenyl)carbamoyl)phenoxyessigsäurechlorid **55**

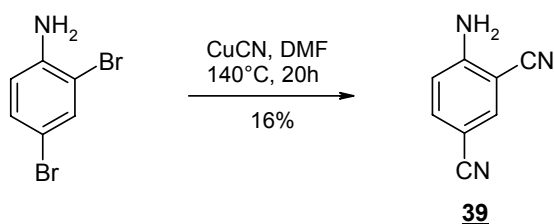
6.3.1 „Amino-Azobenzol“-Grundgerüst

4-(2,4-Dicyanophenylazo)anilin **43** bildet das „Amino-Azobenzol“-Grundgerüst. Für dessen Synthese ist es zunächst notwendig, 2,4-Dicyanoanilin **39**, das kommerziell nicht erhältlich ist, herzustellen. Anschließend erfolgt eine Azokupplung mit Anilin bzw. einem geschützten Anilinderivat zum Zielmolekül **43**.

2,4-Dicyanoanilin **39**

Ein zu beachtender Faktor in der Synthese von 2,4-Dicyanoanilin **39** ist die Ausbeute. Wie in Schema 6-6 (Seite 69) aufgezeigt wurde, sind im weiteren Verlauf der Synthese des Zielmoleküls **55** fünf weitere Stufen notwendig. Somit wird eine größere Menge an 2,4-Dicyanoanilin **39** benötigt.

Prinzipiell ist **39** durch eine nucleophile aromatische Substitution aus 2,4-Dibromanilin unter Zusatz von Kupfer(I)cyanid in DMF darstellbar [154]. Dabei führt eine oxidative Addition des Aryldibromids an Kupfer(I) gefolgt vom Zerfall des Arylkupfer-Intermediats unter Ligandentransfer zum Produkt [155].

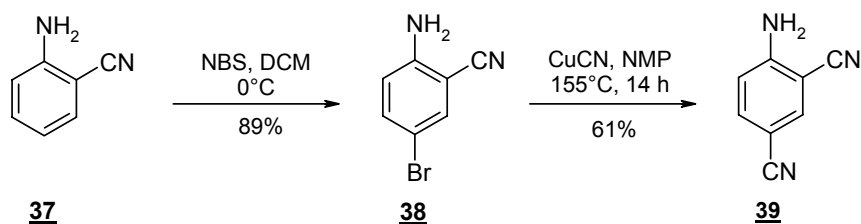


Schema 6-7: Syntheseweg zur Darstellung von 2,4-Dicyanoanilin **39** aus 2,4-Dibromanilin [154]

Die Darstellung von **39** nach der beschriebenen Vorschrift gelingt in einer Ausbeute von 16% (Literaturwert: 27%). Während der Aufarbeitung des Produkts fallen größere Mengen cyanidhaltiger Lösungsmittelreste an. Die Cyanid-Ionen müssen zur Entsorgung mit Wasserstoffperoxid in einer basischen Lösung oxidiert werden. Darüber hinaus muss das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt werden. Auf Grund dieser beiden relativ zeitaufwendigen Arbeitsschritte und der lediglich 16%-igen Ausbeute ist der beschriebene Syntheseweg zur Darstellung von 2,4-Dicyanoanilin für die Herstellung größerer Mengen nicht geeignet und wurde nicht weiter verfolgt.

Eine alternative Strategie zur Herstellung von 2,4-Dicyanoanilin **39** ist eine zweistufige Synthese [156] ausgehend von 2-Aminobenzonitril **37**, das in para-Position zur Aminogruppe bromiert wird. Die hinzugefügte Bromfunktionalität kann anschließend durch

Kupfer(I)cyanid (nach dem bereits beschriebenen Mechanismus) in **39** umgewandelt werden (siehe Schema 6-8).



Schema 6-8: Alternativer Syntheseweg zur Darstellung von 2,4-Dicyanoanilin **39** ausgehend von 2-Aminobenzonitril **37**

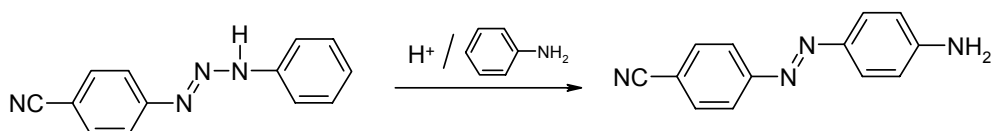
Die Bromierung von **37** zum 2-Amino-4-Brombenzonitril **38** [156] gelingt in einer guten Ausbeute (89%). Das Produkt wird im nächsten Schritt an der Brom-Funktionalität Cyano-substituiert und das resultierende 2,4-Dicyanoanilin **39** in einer guten Ausbeute (61%) erhalten [156]. Ein weiterer Vorteil dieser zweistufigen Route ist die Minimierung der cyanidhaltigen Lösungsmittelabfälle sowie die Möglichkeit des Verzichtes auf eine säulenchromatographische Aufreinigung des Produkts.

4-(2,4-Dicyanophenylazo)anilin **43**

Im Folgenden werden die zur Herstellung von 4-(2,4-Dicyanophenylazo)anilin **43** durchgeführten Synthesewege (siehe Kapitel 6.1, Seite 63) beschrieben. Ein wichtiges Kriterium ist auch hier die erreichbare Ausbeute, da die beschriebene Herstellung des Eduktes 2,4-Dicyanoanilin **39** relativ aufwendig ist, und auch von **43** größere Mengen benötigt werden.

Azokupplung in schwach saurer Lösung zum Triazen mit anschließender Umlagerung zum Amino-Azobenzol

Die Azokupplung eines diazotierten Amins mit Anilin in alkalischen oder schwach sauren Medien führt zur Bildung eines Triazens (siehe Kapitel 6.1, Seite 63) [149, 157]. Triazene können in einer sauren Umgebung unter Zusatz des entsprechenden Amins in die Amino-Azobenzol-Verbindung umgewandelt werden (siehe Schema 6-9, Seite 72). Die Reaktion wird als intermolekulare Umlagerung aufgefasst. Die Arylazogruppe wandert dabei in die para-Stellung [149, 157]. Diese Reaktion ist besonders zur Herstellung von Azobenzolverbindungen geeignet, die als Kupplungspartner primäre oder sekundäre aromatische Amine enthalten [141].



Schema 6-9: Umlagerung eines Triazens in das entsprechende Amino-Azobenzol [141]

Für entsprechende Voruntersuchungen wurde statt 2,4-Dicyanoanilin **39** das kommerziell erhältliche 4-Aminobenzonitril **30a** verwendet. Es wurde versucht, ein mittels einer alkalischen Azokupplung aus **30a** und Anilin hergestelltes 1-(4-Cyanophenyl)-3-phenyltriazen in verdünnter Salzsäure unter Zusatz von Anilin **41** zu 4-(4-Cyanophenylazo)anilin umzulagern. Das in der Umlagerung erhaltene Rohprodukt bestand zu etwa gleichen Teilen aus dem gewünschten 4-(4-Cyanophenylazo)anilin und nicht umgesetztem Triazen (dünnschichtchromatographische Kontrolle). Es wurde nicht versucht, das Amino-Azobenzol durch eine säulenchromatographische Aufreinigung abzutrennen, da die zu erwartende Ausbeute als zu gering eingestuft wurde.

Umlagerung durch K10-Montmorillonit

Eine andere Möglichkeit zur Umlagerung eines Triazens zum entsprechenden Amino-Azobenzol ist die Katalyse durch das Schichtsilikat Montmorillonit [150]. Dazu wird das durch einen Kationenaustausch modifizierte Tonmineral mit dem Triazen in einem Wasser-/Alkoholgemisch im Dunkeln gerührt. Bei der Wahl eines geeigneten Austausch-Kations (Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} oder H^{+}) ist die Umsetzung für ein unsubstituiertes Triazen quantitativ [150]. Die Übertragung auf das Triazen 1-(4-Cyanophenyl)-3-phenyltriazen gelang jedoch nicht. Nach mehrstündigem Rühren zersetzte sich das Triazen und zerfiel in mehrere Substanzen, unter denen das gewünschte 4-(4-Cyanophenylazo)anilin nicht mehr mittels Dünnschichtchromatographie identifiziert werden konnte.

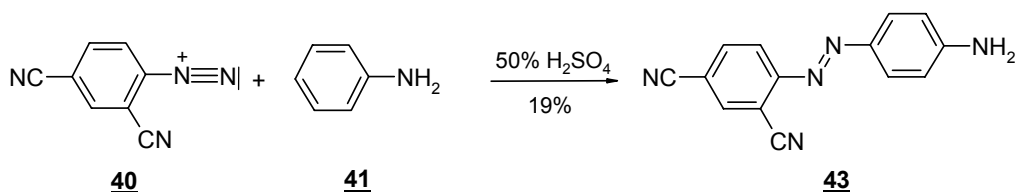
Azokupplung in stark sauren Medien

Die Herstellung von Amino-Azobenzolen durch die direkte Kupplung von Anilin mit einer Diazonium-Komponente unter Bedingungen, bei denen Triazene nicht stabil sind, ist grundsätzlich in stark sauren Medien möglich [158]. Durch die geringe Konzentration des freien Amins ist die Kupplungsgeschwindigkeit häufig jedoch so niedrig, dass Zersetzungsreaktionen der Diazoniumverbindung die Ausbeute stark verringern [149].

In einer Patentschrift der BAYER AG werden Azokupplungen mit Anilin in stark sauren Medien, wie halbkonzentrierter Schwefelsäure, oder in Gemischen aus Schwefelsäure,

Phosphorsäure und Ameisensäure beschrieben. Die Ausbeuten liegen bei ca. 50% [64], wobei keine Aufreinigung der Amino-Azobenzole durchgeführt, sondern mit dem Rohprodukt weitergearbeitet wird. Zudem wurden die Produkte nicht charakterisiert, was darauf schließen lässt, dass die Rohprodukte verunreinigt vorlagen bzw. die Aufreinigung sehr aufwendig ist und somit die Ausbeute an reinem Amino-Azobenzol reduziert wird [64, 159].

In der vorliegenden Arbeit wurde 2,4-Dicyanoanilin **39** in halbkonzentrierter Schwefelsäure mit Nitrosylschwefelsäure diazotiert. Die Diazoniumverbindung wurde anschließend in halbkonzentrierter Schwefelsäure mit Anilin **41** zu 4-(2,4-Dicyanophenylazo)anilin **43** gekuppelt (siehe Schema 6-10). Einen wichtigen Einfluss auf die Ausbeute der Reaktion übt der eingestellte pH-Wert aus. Durch die Einstellung auf einen pH-Wert von ca. 5,5 (elektronische Messung) fällt **43** aus. Ein Nachteil dieser Methode ist die notwendige säulenchromatographische Aufreinigung, da die quantitative Bildung des 4-(2,4-Dicyano-phenylazo)anilins **43** nicht gelingt, sondern auch Nebenprodukte entstehen. Die Ausbeute beträgt lediglich 19%.



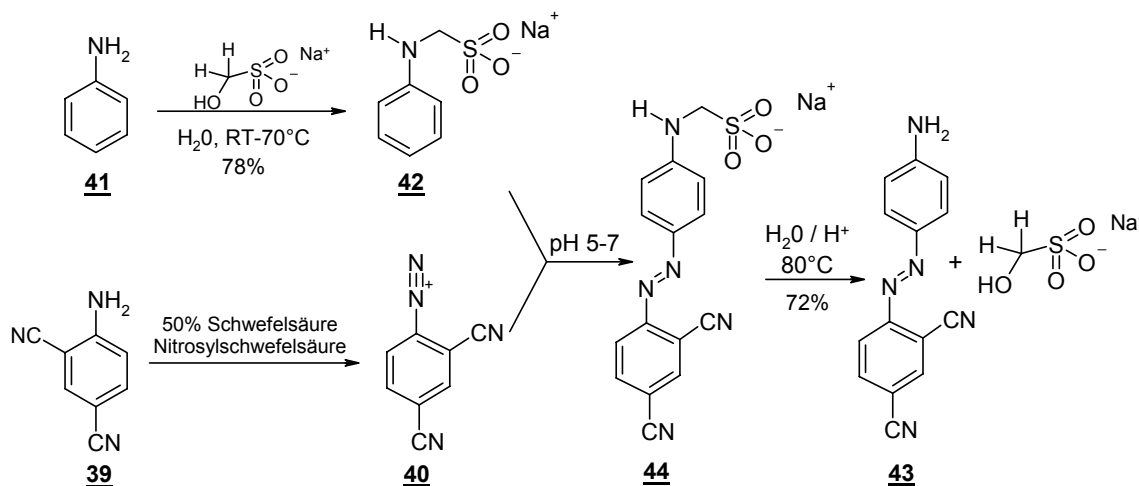
Schema 6-10: Syntheseweg zur Darstellung von 4-(2,4-Dicyanophenylazo)anilin **43** durch eine Azokupplung in einem stark sauren Medium

Azokupplung mit Phenylaminomethansulfonat-Natriumsalz **42**

Um die Bildung von Triazenen in der Synthese von Amino-Azobenzolen zu vermeiden, kann das primäre Stickstoffatom am Anilin durch eine Methansulfonatfunktionalität geschützt werden. Durch die Substitution eines Protons am Stickstoff mit dieser voluminösen Schutzgruppe wird die Kupplung mit der Diazoniumverbindung in die para-Position dirigiert. Die Azokupplung wird in schwach sauren oder schwach alkalischen Reaktionsmedien durchgeführt. Das erhaltene geschützte Amino-Azobenzol ist anschließend leicht durch saure oder alkalische Hydrolyse in das entsprechende Endprodukt überführbar (siehe Schema 6-11, Seite 74) [160].

Das geschützte Anilin-Derivat **42** wird durch die Reaktion von Anilin **41** mit Natriumformaldehydhydrogensulfit in Wasser bei ca. 75°C erhalten und nach der Aufarbeitung mit dem diazotierten 2,4-Dicyanoanilin **39** zum 4-(2,4-Dicyanophenylazo)-phenylmethansulfonat-Natriumsalz **44** gekuppelt. Die nachfolgende Hydrolyse stellt das

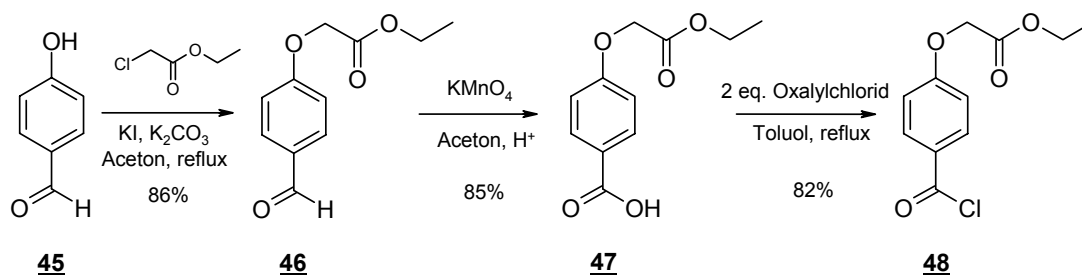
Produkt 4-(2,4-Dicyanophenylazo)anilin **43** in einer Gesamtausbeute von 72% zur Verfügung. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sind geringe Verunreinigungen zu erkennen, die Verbindung kann jedoch eindeutig identifiziert werden. Um die Ausbeuteverluste zu minimieren, wird jedoch auf eine weitere Aufreinigung verzichtet und mit dem Rohprodukt weiter gearbeitet.



Schema 6-11: Syntheseweg zur Darstellung von 4-(2,4-Dicyanophenylazo)anilin **43** durch Kupplung von Phenylaminomethansulfonat-Natriumsalz **42** mit diazotiertem 2,4-Dicyanoanilin **39** und anschließender Hydrolyse

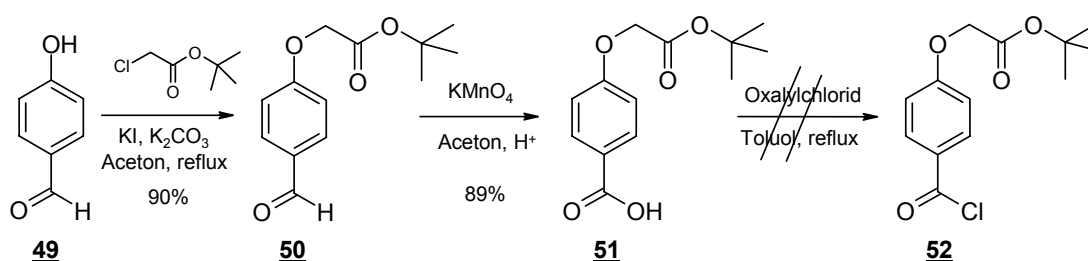
6.3.2 „Benzoylchlorid“-Grundgerüst

Für die Darstellung des „Benzoylchlorid“-Grundgerüsts 4-(Ethoxycarbonylmethoxy)benzoesäurechlorid **48** ist eine vierstufige Synthese notwendig. In der ersten Stufe wird para-Hydroxybenzaldehyd **45** nach WILLIAMSON mit Chloressigsäureethylester verethert. Das Produkt **46** wird mit einer äquimolaren Menge Kaliumpermanganat in einer acetonischen Lösung zur 4-(Ethoxycarbonylmethoxy)benzoesäure **47** oxidiert. Anschließend erfolgt die Überführung in das korrespondierende 4-(Ethoxycarbonylmethoxy)benzoesäurechlorid **48** mit dem Chlorierungsreagenz Oxalylchlorid in einem zweifachen Überschuss (siehe Schema 6-12).



Schema 6-12: Darstellung von 4-(Ethoxycarbonylmethoxy)benzoesäurechlorid **48**

Die Ethylester-Gruppe in **48** dient als Schutzgruppe und wird nach der Verknüpfung mit dem **43** alkalisch abgespalten (siehe Schema 6-6, Seite 69). Die Cyano-Funktionalitäten am Azobenzol-Grundkörper des so erhaltenen **53** sind stark hydrolyseempfindlich gegenüber basischen und sauren Einflüssen (siehe Kapitel 6.2, Seite 65), so dass mit einem Unterschuss Kaliumhydroxid gearbeitet wird [152]. Der unter den beschriebenen Bedingungen unvermeidbare Ausbeuteverlust nach der Verknüpfung der beiden Grundgerüste (siehe Schema 6-6, Seite 69) sollte durch die Verwendung einer tert.-Butylester-Schutzgruppe, deren Abspaltung quantitativ mit schwachen Säuren möglich ist, vermieden werden können. Aus diesem Grund wurde versucht, die Ethylester- durch eine tert.-Butylester-Funktionalität am „Benzoylchlorid“-Grundgerüst zu ersetzen, da Cyano-Funktionalitäten gegenüber schwachen Säuren stabil sind [147]. Die Herstellung des tert.-Butylester-funktionalisierten „Benzoylchlorid“-Grundgerüsts lässt sich analog zu den oben beschriebenen Synthesen bis zur 4-(tert.-Butylcarbonylmethoxy)benzoesäure **51** durchführen. Die Überführung in das Säurechlorid **52** scheitert jedoch an der Instabilität der tert.-Butyl-Schutzgruppe gegenüber dem eingesetzten Oxalylchlorid (Schema 6-13). Aus diesem Grund wird das „Benzoylchlorid“-Grundgerüst mit der Ethylester-Schutzgruppe verwendet und der Ausbeuteverlust toleriert.

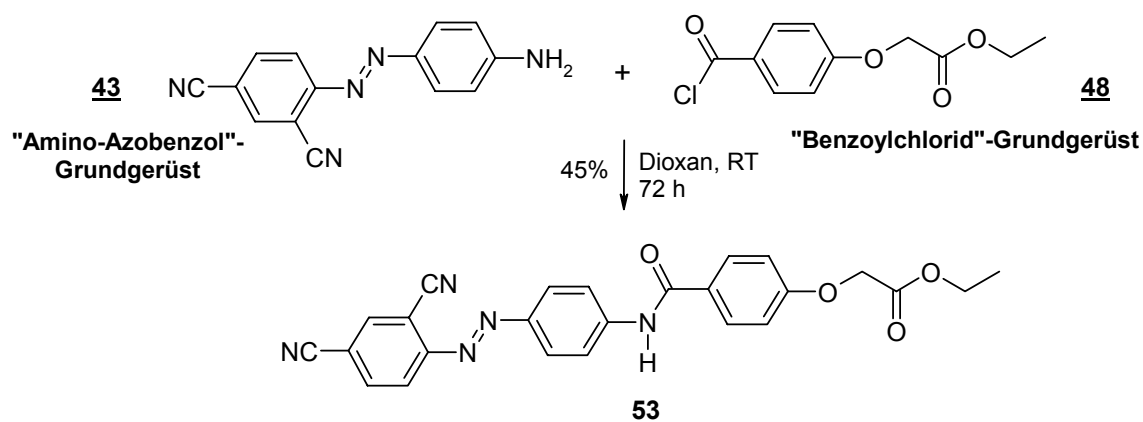


Schema 6-13: Syntheseweg der versuchten Darstellung von 4-(tert.-Butylcarbonylmethoxy)benzoesäurechlorid **52**

6.3.3 Verknüpfung der synthetisierten Grundgerüste

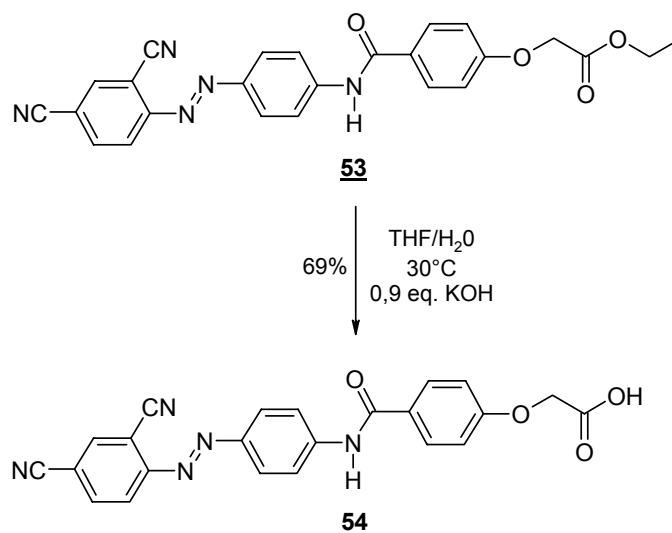
Die Verknüpfung von „Amino-Azobenzol“- **43** und „Benzoylchlorid“-Grundgerüst **48** erfolgt durch eine Umsetzung in Dioxan (siehe Schema 6-14, Seite 76) [159]. **48** wird dabei in einem 1,4-fachen Überschuss eingesetzt, um eine vollständige Reaktion von **43** zu erreichen. Das Rohprodukt wird in Wasser ausgefällt und aus Dioxan umkristallisiert, wodurch überschüssiges **48** sowie auftretende Nebenprodukte abgetrennt werden. Diese Nebenprodukte wurden wahrscheinlich über das 4-(2,4-Dicyanophenylazo)anilin **43** in die Reaktion eingebracht (im ¹H-NMR-Spektrum wurden geringe Verunreinigungen

ermittelt, siehe Kapitel 6.3.1, Seite 70). Um in der anschließenden Verseifung reines Edukt einsetzen zu können, muss zweimal umkristallisiert werden. Deswegen fällt die Ausbeute mit 45% relativ gering aus.



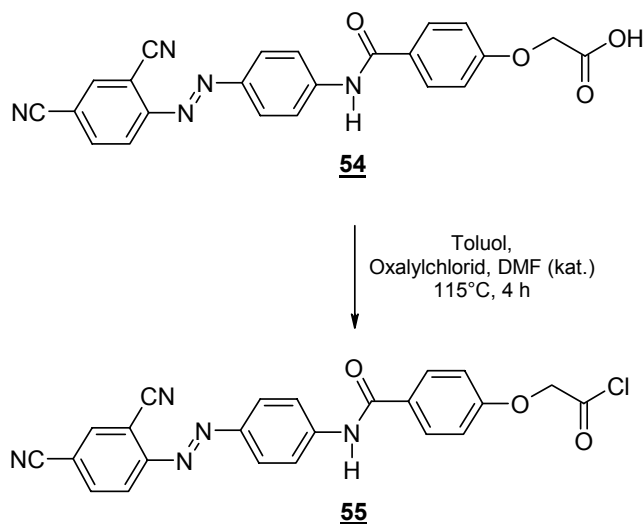
Schema 6-14: Syntheseweg zur Darstellung von 4-(4-((2,4-Dicyanophenylazo)phenyl)-carbamoyl)phenoxyessigsäureester **53**

Die anschließende Verseifung der Esterfunktionalität von **53** zur korrespondierenden Carbonsäure 4-(4-((2,4-Dicyanophenylazo)phenyl)carbamoyl)phenoxyessigsäure **54** wird – wie bereits in Kapitel 6.2 (Seite 65) beschrieben – mit einem leichten Unterschuss Kaliumhydroxid durchgeführt, um die beiden Cyanogruppen an **53** nicht zu verseifen (siehe Schema 6-15). Die Reaktion wird in einem THF/Wasser-Gemisch durchgeführt und gelingt mit einer 69%-igen Ausbeute.



Schema 6-15: Syntheseweg zur Darstellung von 4-(4-((2,4-Dicyanophenylazo)phenyl)-carbamoyl)phenoxyessigsäure **54**

In der letzten Stufe wird **54** zum Zielmolekül 4-(4-((2,4-Dicyanophenylazo)phenyl)-carbamoyl)phenoxyessigsäurechlorid **55** umgesetzt (siehe Schema 6-16, Seite 77).



Schema 6-16: Syntheseweg zur Darstellung von 4-(4-((2,4-Dicyanophenylazo)phenyl)-carbamoyl)phenoxyessigsäurechlorid **55**

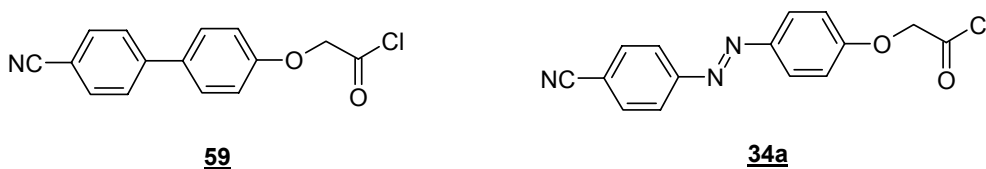
Zu diesem Zweck wird die bereits beschriebene Methode unter Verwendung von Oxalylchlorid angewendet (siehe Kapitel 6.2, Seite 65). Da die eingesetzte Carbonsäure **54** in Toluol nur schlecht löslich ist, wurde die Reaktion durch die Zugabe einer katalytischen Menge DMF beschleunigt. Dabei reagiert DMF zunächst mit dem Oxalylchlorid zum Vilsmeier-Haack-Reagenz. Anschließend greift die zu aktivierende Carbonsäure den Immonium-Kohlenstoff in einer S_N -Reaktion an. Als Substitutionsprodukt entsteht das N-methylierte gemischte Anhydrid der Carbonsäure und der Imidoameisensäure. Dieses acyliert schließlich das freigewordene Chlorid-Ion zum gewünschten Säurechlorid. Gleichzeitig wird DMF regeneriert [161].

Zur Aufarbeitung von **55** wurden das Lösungsmittel sowie das Oxalylchlorid mehrmals abdestilliert und anschließend versucht, das Produkt nach der Zugabe von Petrolether bei ca. -15°C auszukristallisieren. Auf Grund der zu geringen eingesetzten Menge an **54** fiel das Produkt jedoch sofort aus und setzte sich an der Kolbenwand ab. Somit war eine Isolierung des stark hydrolyseempfindlichen Säurechlorids nicht möglich. Möglicherweise war im Produkt auf Grund des kontrollierten Ausfällprozesses zudem noch Oxalylchlorid eingeschlossen.

6.4 Darstellung der Biphenyl-Einheit mit Cyanosubstitution

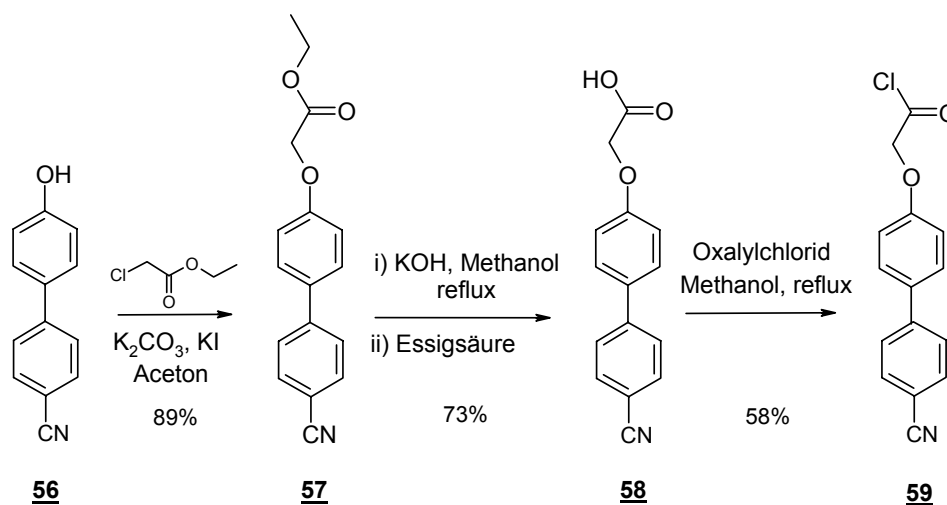
Durch die polymeranaloge Anbindung von Mesogen- und Azobenzol-Einheiten in die Seitenkette eines Präpolymers kann ein Material erhalten werden, das möglicherweise

einen kooperativen Effekt zeigt (siehe Kapitel 4.1.3, Seite 17). Dafür ist es notwendig, ein Mesogen herzustellen, das eine ähnliche Struktur wie der entsprechende Azobenzolchromophor aufweist. In der vorliegenden Arbeit soll ein Biphenylderivat als mesogene Einheit verwendet werden (siehe Schema 6-17).



Schema 6-17: In den Untersuchungen zu vermuteten kooperativen Effekten muss die darzustellende Biphenyleinheit **59** die gleiche Struktur aufweisen wie die Azobenzol-Einheit **34a**

Dazu wird 4-(4-Cyanobiphenyloxy)essigsäurechlorid **59** in Anlehnung an die beschriebene Darstellung von 4-((4-Cyanophenylazo)phenoxy)essigsäurechlorid **34a** (siehe Kapitel 6.2, Seite 65) hergestellt. Die Synthese beginnt dabei mit der kommerziell erhältlichen Ausgangssubstanz 4'-Hydroxy(phenyl)-4-benzonitril **56** (siehe Schema 6-18).



Schema 6-18: Darstellung von 4-(4-Cyanobiphenyloxy)essigsäurechlorid **59**

Die Herstellung von **59** gelingt in einer dreistufigen Synthese in ansprechenden Ausbeuten.

6.5 Zusammenfassung

Es wurden die Synthesewege für drei Azobenzolchromophore und eine Biphenyleinheit entwickelt, die in polymeranalogen Umsetzungen mit geeigneten Prä(co)polymeren

umgesetzt werden sollen. Weiterhin wurden für Untersuchungen im Hinblick auf einen retardierenden Einfluss der Azobenzolgruppe in der ATRP ein azobenzolhaltiges Monomer sowie eine azobenzolhaltige Modellverbindung hergestellt.

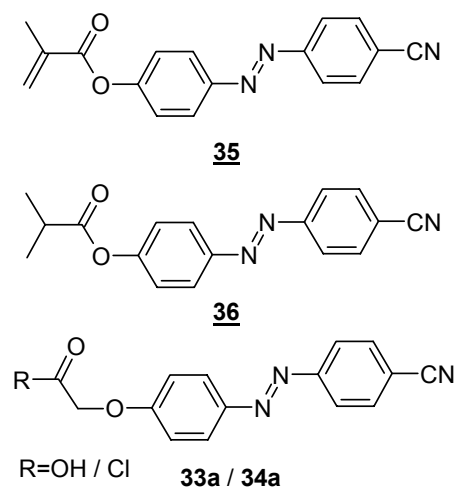
Alle Azobenzol-Synthesen gehen von entsprechenden Grundkörpern aus, die über verschiedene Techniken synthetisiert werden. Für die anschließende Funktionalisierung der Grundkörper wurde ein Spacer ausgewählt, der für die polymeranalogen Umsetzungen die gleiche Struktur aufweist. Um eine Verknüpfung mit dem Präpolymer zu ermöglichen, trägt der Spacer endständig eine Carbonsäure(chlorid)gruppe.

Die aus einer alkalischen Azokupplung mit Phenol hergestellten Azobenzol-Grundkörper wurden in einer dreistufigen Route funktionalisiert. Damit gelingt der einfache Zugang zu Molekülen, die polymeranalog weiter verarbeitet werden können. Für die Biphenyleinheit wurde diese Synthese leicht abgewandelt übernommen.

Zur Darstellung eines primären Amino-Azobenzol-Grundkörpers wurden verschiedene Syntheserouten getestet. Die besten Ausbeuten lieferte dabei eine fünfstufige Route. Der erhaltene Grundkörper wurde mit einem Benzoessäurechlorid-Derivat, das in einer dreistufigen Synthese erhalten wurde, verknüpft und über zwei Stufen weiter verarbeitet. Durch die gewählte konvergente Strategie wird die Synthese eines dreikernigen Azobenzolchromophoren über elf Stufen ermöglicht, die leicht auf andere Azobenzol-Grundkörper übertragen werden kann.

6.6 Einfluss der Azobenzolgruppe auf die ATRP

Die Azobenzolgruppe kann retardierend in freie radikalische Polymerisationen eingreifen (siehe Kapitel 5.3, Seite 58). In diesem Abschnitt soll dieser retardierende Effekt in der „kontrolliert“ radikalischen Polymerisation geprüft werden. Zu diesem Zweck wurden das azobenzolhaltige Monomer CPAPMA **35** sowie die nichtpolymerisierbare azobenzolhaltige Modellsubstanz CPAPMP **36** synthetisiert (siehe Kapitel 6.2.1, Seite 67). Um gezielt Rückschlüsse für die vorliegende Arbeit zu erhalten, gleichen die Azobenzol-Grundkörper von **35** und **36** denen der polymeranalog umzusetzenden Phenoxy-Azobenzole **33a** oder **34a** (siehe Schema 6-19, Seite 80).



Schema 6-19: Die Azobenzol-Grundkörper von CPAPMA **35** und CPAPMP **36** für die Untersuchungen retardierender Effekte in der ATRP sind identisch den Azobenzol-Grundkörpern von **33a** und **34a**

Für den Nachweis möglicherweise auftretender retardierender Effekte werden drei Polymerreihen **PR1**, **PR2** und **PR3** hergestellt. Dabei wird der Anteil der eingesetzten azobenzolhaltigen Komponente jeweils von 0-8 Mol% variiert.

Mittels dieser Vorgehensweise soll nachgewiesen werden, ob die ATRP von MMA

- mit dem Monomer CPAPMA (Polymerreihe **PR1**)
- in Gegenwart der Modells substanz CPAPMP (**PR2**)
- sowie mit CPAPMA in Gegenwart von CPAPMP (**PR3**)

möglich ist bzw. welchen Einfluss die eingesetzten azobenzolhaltigen Komponenten auf die Polymerisation ausüben.

Um die Vergleichbarkeit zu ermöglichen, beträgt die Polymerisationsdauer jeweils 210 min. Das Molekulargewicht wird auf 30.000 g/mol eingestellt. Der in die Copolymere eingebaute Anteil des azobenzolhaltigen Monomers wird ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmt (siehe Kapitel 11, Seite 209).

Auswahl des ATRP-Systems

Die Klasse der substituierten Sulfonylchloride bietet effiziente ATRP-Initiatoren, da die Übergangsmetall-katalysierte Reduktion zum entsprechenden Sulfonyl-Radikal um einige Größenordnungen schneller abläuft als der Kettenstart bzw. das -wachstum, wodurch eine gute Kontrolle über Molekulargewicht und Polydispersität erreicht werden kann [162]. Speziell am Beispiel von MMA wurde dies durch den Vergleich der

Polymerisation mit den Initiatoren 2-BIB **27** und para-Toluolsulfonsäurechlorid (p-TSC) **28** unter Verwendung des Katalysatorsystems Kupfer(I)bromid und 4,4'-Dinonyl-2,2'-bipyridin (dNby) **29** in Diphenylether (DPE, v/v 1/1) nachgewiesen [107]: Die beiden untersuchten Polymerisationen liefen kontrolliert ab. In der Polymerisation mit p-TSC **28** deckten sich die ermittelten Molekulargewichte mit den eingestellten Werten, während die Polymerisation mit dem Initiator 2-BIB **27** Abweichungen aufwies [107].

Aus diesem Grund wird in allen Copolymerisationen mit MMA **26** und CPAPMA **35** der Initiator **28** in Verbindung mit dem Katalysatorsystem Kupfer(I)bromid und dNbpy **29** eingesetzt. Alle Reaktionen werden in DPE durchgeführt.

6.6.1 Copolymerisation von MMA und CPAPMA

MMA **26** und CPAPMA **35** werden in verschiedenen Verhältnissen mit den beschriebenen ATRP-Komponenten copolymerisiert. Der eingesetzte Anteil von **35** in der Polymerreihe **PR1** variiert von 0-8 Mol%.

Die erhaltenen Produkte wiesen geringe Polydispersitäten auf, die für „kontrolliert“-radikalische Polymerisationen charakteristisch sind (siehe Tabelle 6-1). Auffällig sind jedoch die unterschiedlichen Molekulargewichte und Umsätze: Mit steigendem Anteil an **35** in der Monomermischung fallen jedoch sowohl Umsatz als auch Molekulargewicht der Produkte deutlich ab (siehe Abbildung 6-1, Seite 82).

Tabelle 6-1: Eigenschaften der synthetisierten Polymerreihe **PR1**³

MMA [Mol%]	CPAPMA 35 [Mol%]	M _n	PD M _w /M _n	Umsatz [%]	MMA [Mol%]	CPAPMA 35 [Mol%]
100	0	21.600	1,18	22	100	0
98	2	19.500	1,05	12	97	3
96	4	17.700	1,06	10	94	6
92	8	20.400	1,07	9	94	6

Ein Abfall der Molekulargewichte und Umsätze ist in Anbetracht des konstant eingestellten Molekulargewichts nicht unbedingt zu erwarten, da die eingesetzten

³ Das Lösungsmittel DPE wurde im molaren Verhältnis von 1:1 bezogen auf die Monomere eingesetzt, die GPC-Messungen erfolgten in DMF.

CPAPMA 35-Anteile relativ niedrig sind. Folglich sollte eine geringere Aktivität des Monomers 35 im Hinblick auf den Einbau in die Copolymerkette nicht einen derart signifikanten Einfluss auf die Polymerisation ausüben. Deswegen deutet der ermittelte Trend auf einen möglicherweise auftretenden retardierenden Einfluss der CPAPMA-Azobenzolgruppen hin. Die Copolymerisation mit einem 8%-igen Anteil 35 wird als „Ausreisser“ betrachtet und zu einem späteren Zeitpunkt (siehe Kapitel 6.6.3, Seite 84) diskutiert.

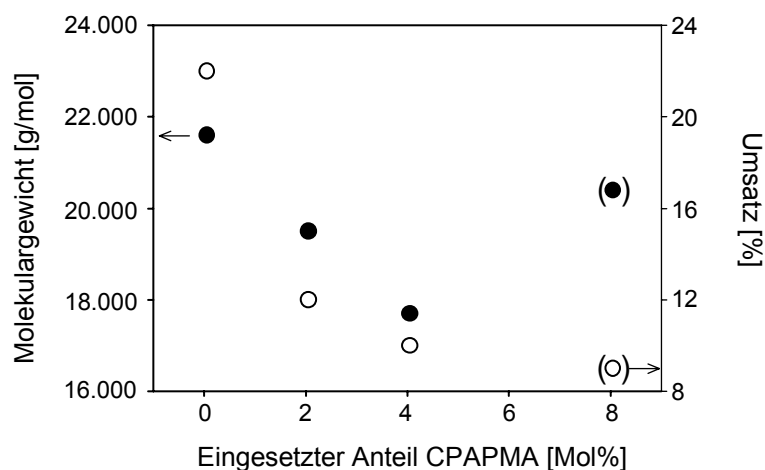


Abbildung 6-1: Auftragung von Molekulargewicht und Umsatz der zur Untersuchung des retardierenden Effekts in der ATRP synthetisierten Polymerreihe PR1

6.6.2 Polymerisation von MMA in Gegenwart von CPAPMP

Zur Überprüfung der im vorherigen Kapitel vermuteten Retardierung wird die Polymerreihe PR2 synthetisiert. Dabei werden MMA-Homopolymerisationen in Gegenwart verschiedener Anteile der nicht polymerisierbaren Modellsubstanz CPAPMP 36, deren Anteil von 0-8 Mol% variiert, durchgeführt. Wird der ermittelte Trend bestätigt, kann von einer Retardierung durch die Azobenzolgruppe ausgegangen werden.

In dieser Serie wurde das Lösungsmittel DPE in einem molaren Verhältnis von 1:1, bezogen auf die Monomermenge, eingesetzt, während in den anderen Versuchsreihen PR1 und PR3 ein Verhältnis von 1,5:1 gewählt wurde. Da während der Herstellung von PR3 festgestellt wurde, dass sich ein jeweils 8%-iger Anteil der zugesetzten azobenzolhaltigen Komponenten 35 und 36 nicht mehr in einem Lösungsmittelverhältnis von 1:1 löst, war dies notwendig. Dadurch ist eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse von PR2 mit denen von PR1 und PR3 (siehe Kapitel 6.6.1, Seite 81) nicht mehr gegeben. Diese Vergleichsmöglichkeit kann jedoch vernachlässigt werden, da in der vorliegenden

Polymerserie **PR2** ein klarer Trend zu erkennen ist: Mit steigendem Anteil CPAPMP **36** sinken sowohl das Molekulargewicht als auch der Umsatz deutlich ab (siehe Tabelle 6-2 und Abbildung 6-2).

Tabelle 6-2 Eigenschaften der Polymerreihe **PR2**⁴

Eingesetzte Anteile				
MMA [Mol%]	CPAPMP 36 [Mol%]	M_n	PD M_w/M_n	Umsatz [%]
100	0	43.900	1,04	43
98	2	31.000	1,03	30
96	4	21.700	1,04	28
92	8	15.200	1,04	14

Die Molekulargewichte und der Umsatz sollten in **PR2** ungefähr gleich sein, da an der Polymerisation nur MMA beteiligt ist. Die ermittelten Werte bestätigen diese Annahme jedoch nicht. Folglich liegt ein eindeutiger Nachweis für einen retardierenden Einfluss der Azobenzolgruppe auf den Verlauf der ATRP vor.

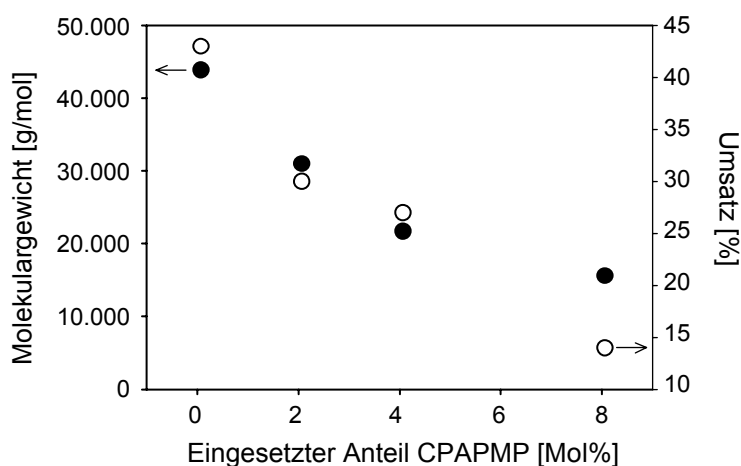


Abbildung 6-2: Auftragung von Molekulargewicht und Umsatz der zur Untersuchung des retardierenden Effekts in der ATRP synthetisierten Polymerreihe **PR2**

⁴ Das Lösungsmittel DPE wurde aus experimentellen Gründen im molaren Verhältnis von 1:1 bezogen auf die Monomere eingesetzt, die GPC-Messungen erfolgten in DM.

6.6.3 Copolymerisation von MMA und CPAPMA in Gegenwart von CPAPMP

Um zwischen dem nachgewiesenen retardierenden Einfluss des azobenzolhaltigen Monomers CPAPMA **35** und der azobenzolhaltigen Modellschubstanz CPAPMP **36** differenzieren zu können, werden MMA **26** und CPAPMA **35** in einer dritten Reihe **PR3** in Gegenwart von **36** copolymerisiert. Die Anteile der azobenzolhaltigen Komponenten variieren jeweils von 0-8 Mol%.

Die Monomere MMA **26** und CPAPMA **35** ließen sich in Gegenwart von **36** mittels ATRP copolymerisieren. Die Produkte weisen etwas höhere Polydispersitäten als in den vorherigen Untersuchungen auf, die sich jedoch immer noch im Rahmen einer „lebend“-radikalischen Polymerisation bewegen und mit Unregelmäßigkeiten im Ausfallprozess durch eine uneinheitliche Fraktionierung herbeigeführt werden können (siehe Tabelle 6-3).

Tabelle 6-3: Eigenschaften der Polymerreihe **PR3**⁵

Eingesetzte Anteile						Ermittelte Anteile	
MMA [Mol%]	CPAPMA 35 [Mol%]	CPAPMP 36 [Mol%]	M _n	PD M _w /M _n	Umsatz [%]	MMA [Mol%]	CPAPMA 35 [Mol%]
100	0	0	21.600	1,18	22	100	0
98	2	2	16.900	1,12	11	97	3
96	4	4	12.400	1,08	9	94	6
92	8	8	11.300	1,27	7	88	12

Der zuvor nachgewiesene retardierende Effekt der Azobenzolgruppe auf die ATRP (siehe Kapitel 6.6.2, Seite 82) tritt auch in dieser Untersuchung auf (siehe Abbildung 6-3, Seite 85). Mit steigendem Anteil der azobenzolhaltigen Komponenten fallen die ermittelten Molekulargewichte bzw. der Umsatz deutlich ab.

⁵ Das Lösungsmittel DPE im molaren Verhältnis von 1,5:1 bezogen auf die Monomere eingesetzt, die GPC-Messungen erfolgten in DMF.

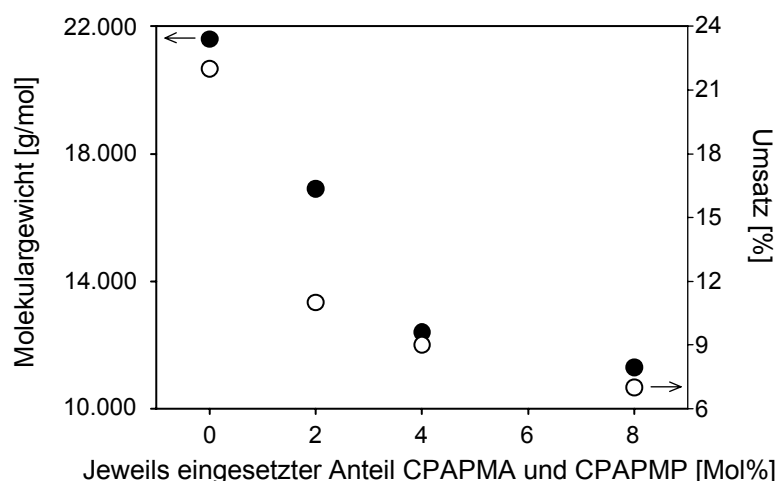


Abbildung 6-3: Auftragung von Molekulargewicht und Umsatz der zur Untersuchung des retardierenden Effekts in der ATRP synthetisierten Polymerreihe **PR3**

Ein Vergleich der ermittelten Molekulargewichte und Umsätze von **PR3** mit der Polymerreihe **PR1**, die ohne den Zusatz von CPAPMP **36** hergestellt wurde, bestätigt den zuvor nachgewiesenen Trend: Je mehr Azobenzolgruppen in der Monomermischung vorliegen, desto geringer fallen Molekulargewicht bzw. Umsatz aus. Dabei ist es unerheblich, ob die eingesetzte azobenzolhaltige Komponente polymerisierbar ist, oder nicht (siehe Abbildung 6-4, Seite 86).

Die nichtpolymerisierbare Modellsubstanz **36** scheint tendenziell einen größeren retardierenden Effekt als das Comonomer **35** auszuüben, da das Molekulargewicht des 4%-igen Poly(MMA-co-CPAPMA) in **PR1** größer ist als der Wert für das 2%-ige Poly(MMA-co-CPAPMA) in Gegenwart von 2% CPAPMP **36** in **PR3** (siehe Abbildung 6-4, Seite 86). Ein Grund dafür könnte die bessere Beweglichkeit des nichtpolymerisierbaren CPAPMPs **36** in der Reaktionsmischung im Vergleich zu CPAPMA **35** sein, dessen Bewegungsfreiheit auf Grund des Einbaus in die Polymerkette mit fortlaufender Reaktionszeit eingeschränkt wird.

Die in den Copolymerisation von MMA **26** und einem 8%-igen Anteil **35** gefundene Abweichung vom ermittelten Trend (siehe Kapitel 6.6.1, Seite 81) wird anhand der Ergebnisse aus **PR2** und **PR3** als „Ausreisser“ bestätigt, da der eingesetzte 8%-ige Anteil **35** ein deutlich niedrigeres Molekulargewicht und einen geringeren Umsatz liefern sollte. Der Grund für die Abweichung könnte in einer fehlerhaften Einwaage der CPAPMA-Fraktion liegen, da im Produkt lediglich ein 6%-iger Azobenzolgehalt ermittelt wurde. Das in Gegenwart von 8 Mol% **35** und **36** hergestellte Poly(MMA-co-CPAPMA) weist

einen Azobenzolanteil von 12% auf. Der ermittelte Azobenzolgehalt des „Ausreissers“ in **PR1** sollte unter normalen Bedingungen auch in dieser Größenordnung liegen.

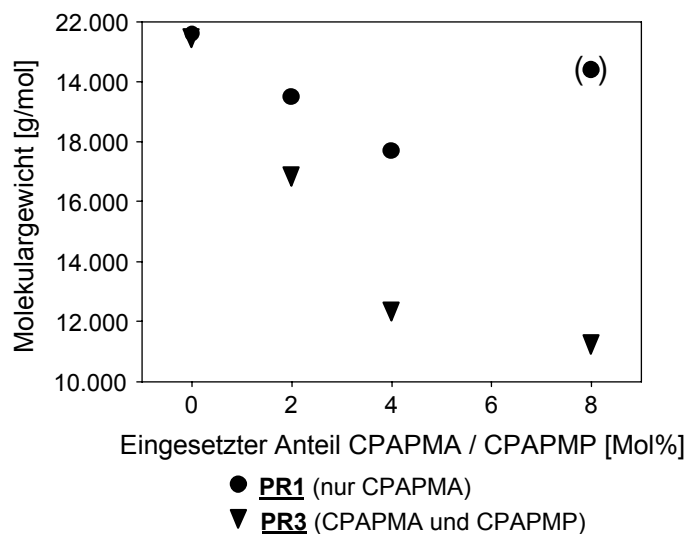


Abbildung 6-4: Auftragung von Molekulargewicht und Umsatz von **PR1** und **PR3**

6.6.4 Zusammenfassung

Der vermutete retardierende Einfluss der Azobenzolgruppe in der ATRP wurde untersucht und nachgewiesen. Es hat sich gezeigt, dass die Herstellung eines MMA-Homopolymers unter Zusatz verschiedener Anteile einer nichtpolymerisierbaren azobenzolhaltigen Modellschubstanz zu einer Retardierung der Polymerisation führt. Gleiches gilt für die Herstellung von Copolymeren aus MMA und einem azobenzolhaltigen Monomer. Unter Einstellung eines konstanten Molekulargewichts und einer festen Reaktionszeit werden für steigende Azobenzolgehalte in der Reaktionsmischung abnehmende Molekulargewichte und Umsätze ermittelt.

Die Ergebnisse der Untersuchungen belegen, dass eine direkte Polymerisation azobenzolhaltiger Monomere in Hinblick auf die notwendige Vergleichbarkeit der herzustellenden Polymerreihen ausgeschlossen ist. Die darzustellenden azobenzolhaltigen Polymere müssen deswegen über einen Präpolymer-Ansatz synthetisiert werden.

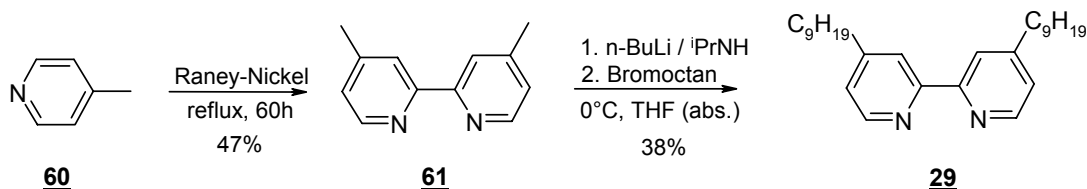
6.7 Synthese der Prä(co)polymere

6.7.1 Komponenten der ATRP-Systeme

Für die durchzuführenden „kontrolliert“-radikalischen Polymerisationen ist es notwendig, den Liganden dNbpy **29** sowie spezielle multifunktionale Initiatoren zu synthetisieren. Die Begründung der Wahl dieser Komponenten für die verwendeten ATRP-Systeme wird zu einem späteren Zeitpunkt in den Kapiteln 6.7.2-6.7.4 (Seiten 90-95) gegeben.

ATRP-Ligand 4,4'-Dinonyl-2,2'-bipyridin (dNbpy) **29**

Die Darstellung des ATRP-Liganden dNbpy **29** erfolgt in einer zweistufigen Synthese: Im ersten Schritt wird 4-Methylpyridin **59** durch zuvor aktiviertes Raney-Nickel zu 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridin **60** gekuppelt. Das aufgearbeitete Produkt wird anschließend durch die Base LDA (die zuvor in-situ aus Diisopropylamin und n-Butyllithium hergestellt wurde) in 4- bzw. 4'-Position deprotoniert und durch die Zugabe von Bromoctan alkyliert. Beide Reaktionen werden unter absolutem Luft- und Feuchtigkeitsausschluss durchgeführt (siehe Schema 6-20) [163-165].



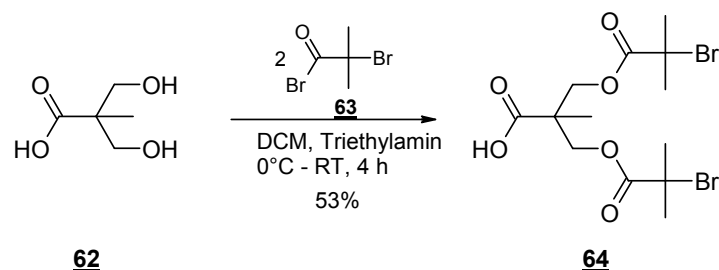
Schema 6-20: Syntheseweg zur Darstellung von dNbpy **29**

Sterninitiatoren

Für die vier-, sechs- und zwölfarmigen Sternpolymere müssen multifunktionale Initiatoren synthetisiert werden. Die äußere Hülle der Initiatoren besteht in allen Fällen aus einer 2-Brom-2-Methylpropionat-Funktionalität, die als initiiierende Einheit wirkt. Somit sind die initiiierenden Enden der herzustellenden multifunktionalen Moleküle an den für Darstellung linearer Polymere erfolgreich in der ATRP eingesetzten Initiator 2-Bromisobuttersäureethylester **27** angelehnt (siehe Kapitel 5.2.2, Seite 53). Die herzustellenden multifunktionalen Initiatoren wurden von HEISE et al. entwickelt [121].

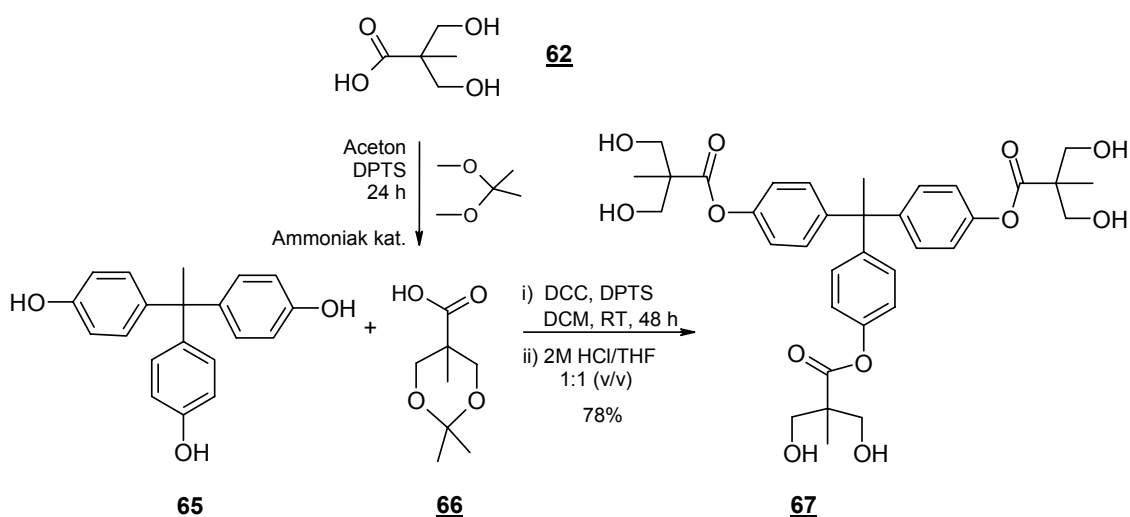
Prinzipiell wird dabei nach einem „Baukastenprinzip“ verfahren, wobei ein geeigneter Precursor mit einer AB₂-Einheit **64** umgesetzt wird.

Die Darstellung der AB₂-Einheit erfolgt durch eine Veresterung von Bromisobuttersäurebromid **63** mit Bis-(2,2'-Hydroxymethyl)propionsäure **62** (siehe Schema 6-21) [166].



Schema 6-21: Syntheseweg zur Darstellung der AB₂-Einheit **64**

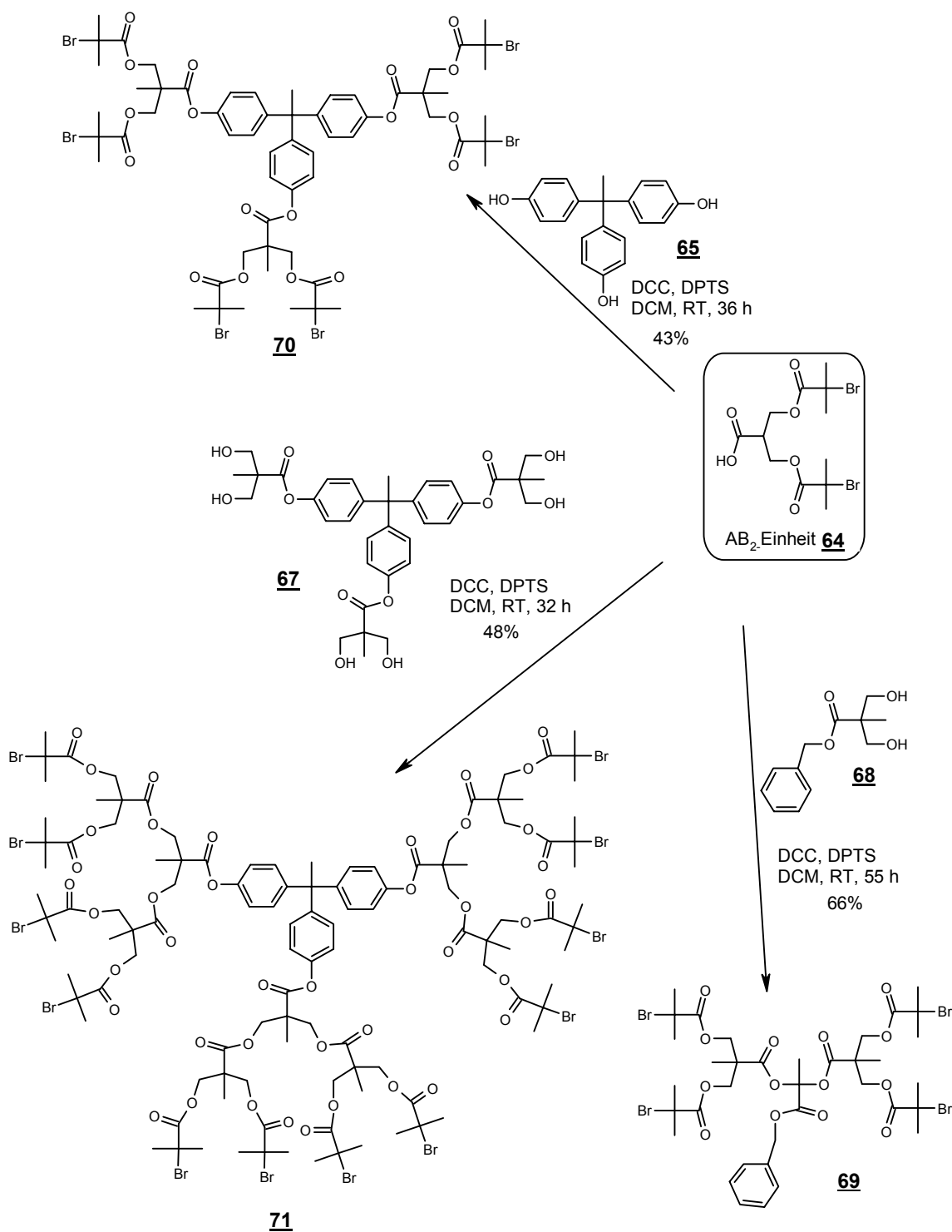
Der zur Darstellung des 12-Arm-Initiators notwendige Precursor **67** wird durch die Reaktion von 1,1,1-Tris-(4-hydroxyphenyl)ethan **65** mit (an den Hydroxylgruppen geschützter) Bis-(2,2'-Hydroxymethyl)propionsäure **66**, die mit dem Acylierungsreagenzien Dicyclocarbodiimid (DCC) sowie DPTS-Salz aktiviert wird, hergestellt (siehe Schema 6-22). Die Alkohol-Funktionalitäten an **66** müssen geschützt werden, um eine Veresterung mit einer aktivierten Carbonsäuregruppe gleicher Moleküle zu vermeiden. Im Anschluss an die Reaktion erfolgt die Abspaltung der Schutzgruppen mittels einer sauren Hydrolyse [167].



Schema 6-22: Syntheseweg zur Darstellung des 12-Arm-Precursors **67**

In Schema 6-23 (Seite 89) ist die Synthese der multifunktionalen 4-Arm-, 6-Arm- und 12-Arm-initiatoren dargestellt. Dabei wird die AB₂-Einheit **64** mit einem entsprechenden Precursor (einem aliphatischen bzw. aromatischen Alkohol) durch eine Veresterung verknüpft. Um die Reaktion zwischen den beiden Komponenten zu ermöglichen, wird die Carbonsäure-Funktionalität von **64** erneut mit DCC aktiviert [166, 168]. Die

Begründung für die relativ geringen Ausbeuten liefert die notwendige säulenchromatographische Aufarbeitung, da in die nachfolgenden Polymerisationen nur solche Moleküle eingesetzt werden können, die quantitativ mit der AB₂-Einheit verestert wurden.



Schema 6-23: Darstellung der vier-, sechs- bzw. zwölfarmigen Initiatoren **69**, **70** und **71** durch Veresterung der entsprechenden Precursoren mit der AB₂-Einheit

6.7.2 Poly(HEMA-co-MMA) linearer Struktur P1-P4

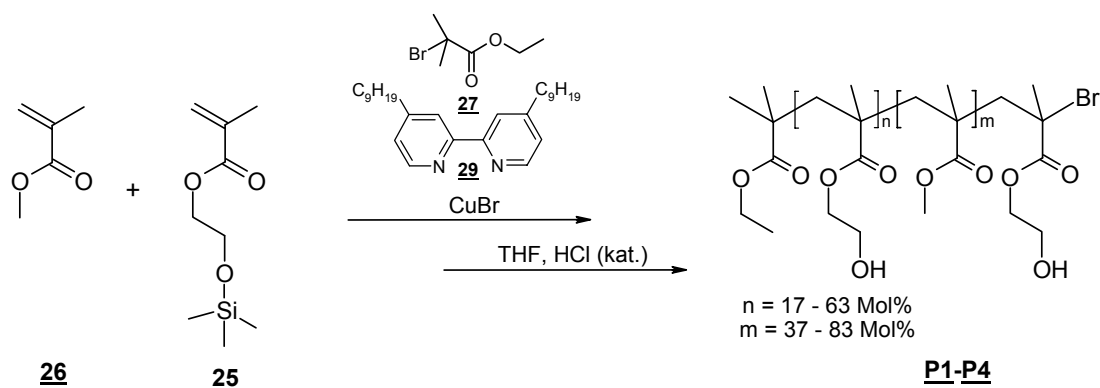
Es sollen aus den Monomeren HEMA-TMS 26 und MMA 25 verschiedene Präcopolymere synthetisiert werden, die anschließend portionsweise mit entsprechenden Azobenzolen bzw. Mesogenen zu verschiedenen Polymerreihen umgesetzt werden, um die Abhängigkeit der OFG-Ausbildung vom Azobenzolgehalt zu untersuchen (siehe Kapitel 6.8.2, Seite 100).

Durch die Variation des HEMA/MMA-Verhältnisses kann die Zusammensetzung der Präcopolymere variiert werden. Der HEMA-Anteil in den Copolymeren wird anschließend mittels ^1H -NMR-Spektroskopie bestimmt (siehe Kapitel 0, Seite 209).

Auswahl des ATRP-Systems

Grundsätzlich ist es von Vorteil, wenn der verwendete Initiator eine ähnliche Struktur wie das wachsende Kettenende aufweist [102]. Aus diesem Grund wird in den Copolymerisationen der Initiator 2-Bromisobuttersäureethylester 27 (2-BIB) verwendet.

Als Katalysatorsystem bietet sich für die ATRP von Methacrylaten auf Grund niedriger Kosten und vielseitiger Anwendungsmöglichkeiten der Einsatz von Kupfer(I)-halogeniden in Verbindung mit Bipyridinen an [88, 97]. Die Wahl des entsprechenden Halogenids hängt von den verwendeten Monomeren ab: Kupfer(I)bromid liefert in Homopolymerisationen von MMA [106, 169] gute Resultate und wird deswegen eingesetzt. Da bekannt ist, dass der entstehende Kupfer(II)-Komplex in relativ unpolaren Medien schlecht löslich ist [97], wird als Ligand das alkyl-substituierte Bipyridin-Derivat dNbpy 29 benutzt. Substituierte Bipyridine geben dem entstehenden Übergangsmetall-Komplex eine verbesserte Löslichkeit und ermöglichen somit eine bessere Kontrolle über die Polymerisation. Das Verhältnis Initiator-Übergangsmetall-Ligand ist in allen Copolymerisationen 1:1:2.



Schema 6-24: Syntheseweg zur Darstellung der Poly(HEMA-co-MMA)-Präpolymere P1-P4

Es wurden vier Poly(HEMA-co-MMA)-Präpolymere **P1-P4** hergestellt. Das verwendete System, bestehend aus dem Initiator 2-BIB **27** und dem Katalysatorsystem Kupfer(I)-bromid/dNbpy **29**, liefert Copolymere mit geringen Polydispersitäten von 1,09-1,28 [109], was den kontrollierten Verlauf der ATRP belegt (siehe Tabelle 6-4, Seite 92). Der über das HEMA/MMA-Verhältnis eingestellte HEMA-Anteil wird in den erhaltenen Copolymeren ungefähr wieder gefunden. Es kann von einer statistischen Verteilung der Monomere in der Copolymerkette ausgegangen werden kann, da die Umsätze nicht hoch sind. Dabei ist auffällig, dass die HEMA-Gehalte in den Produkten mit steigenden Umsätzen einen höheren Anteil als der eingestellte Wert aufweist (siehe Tabelle 6-4, Seite 92).

Die Polymere **P1-P3** wurden zur Variation des Funktionalisierungsgrades synthetisiert. Dabei wurde jeweils ein Molekulargewicht von 60.000 g/mol bei einer Reaktionsdauer von 120 min eingestellt. Aus den Ergebnissen ist zu erkennen, dass eine Erhöhung des HEMA-Anteils in der Monomermischung die Molekulargewichte reduziert, was sich auch in den erreichbaren Umsätzen, die mit steigendem HEMA-Anteil fallen, niederschlägt. In **P4** wurde ein Molekulargewicht von 80.000 g/mol eingestellt. Diese Probe wurde für die Variation der Polymerarchitektur hergestellt. Hier wurde keine feste Reaktionsdauer vorgegeben, sondern bis zu einem ca. 60%-igen Umsatz polymerisiert. Die Polymerisation wurde dabei zu einem Zeitpunkt abgebrochen, zu dem die Reaktionsmischung eine Viskosität erreicht hatte, die – ausgehend von den in Vorversuchen gesammelten Erfahrungen – dem angestrebten Umsatz entsprach, um ein Molekulargewicht in der Größenordnung der Sternpräpolymere **P18-P20** zu erhalten, die mit **P4** verglichen werden sollen (siehe Kapitel 6.7.4, Seite 94).

Zum Zeitpunkt der experimentellen Arbeiten waren in der Literatur noch keine Kupfer(I)bromid-katalysierten ATRP-Copolymerisationen mit HEMA-TMS und MMA bekannt. In einer aktuelleren Veröffentlichung von BÖRNER et al. wurde ein Katalysatorsystem bestehend aus Kupfer(I)bromid/4,4'-Di-(5-nonyl)-2,2'-bipyridin zur Darstellung eines Poly(MMA-grad-HEMA) verwendet. Dabei gelang die Darstellung eines Copolymers mit einem HEMA-Anteil von 33 Mol% und einer Polydispersität von 1,21 [104]. Dieses Ergebnis bestätigt die Wahl des in dieser Arbeit zur Polymerisation von Poly(HEMA-co-MMA) linearer Struktur gewählten ATRP-Systems.

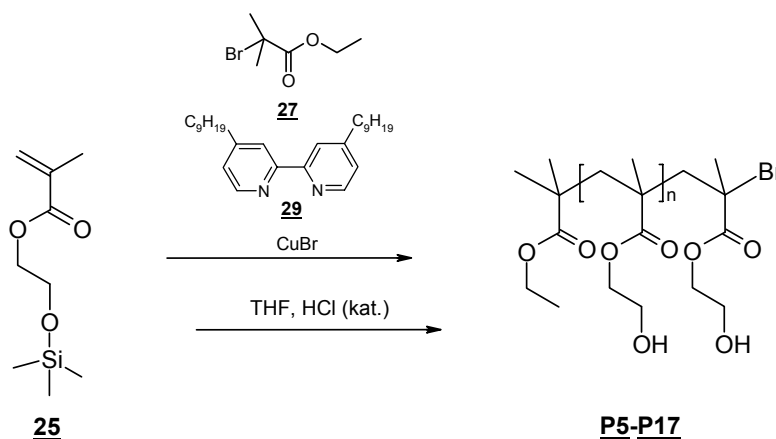
Tabelle 6-4: Eigenschaften der synthetisierten Poly(HEMA-co-MMA)e **P1-P4**

Polymer	Eingesetztes Verhältnis HEMA/MMA [Mol%]	M _n [g/mol]	PD	Ermittelter HEMA-Gehalt[Mol%]	GPC in	Umsatz [%]
P1	15/85	39.100	1,24	17	THF	61
P2	40/60	35.200	1,24	40	THF	54
P3	70/30	25.700	1,18	63	THF	42
P4	50/50	48.000	1,09	56	DMF	56

6.7.3 Poly(HEMA) **P5-P17**

Für Untersuchungen zur Abhängigkeit der OFG-Ausbildung vom Molekulargewicht sollen Poly(HEMA)-Präpolymere synthetisiert werden (siehe Schema 6-25), die danach polymeranalog mit einer Azobenzol-Einheit modifiziert werden (siehe Kapitel 6.8.1, Seite 98). Als Monomer wird HEMA-TMS **25** eingesetzt (siehe Kapitel 5.2.1, Seite 50). Die Molekulargewichte werden durch das Verhältnis von Monomerkonzentration zu Initiatorkonzentration variiert (siehe Kapitel 5, Seite 47) [96].

Zur Darstellung der Poly(HEMA)-Homopolymere **P5-P17** wird das in Kap. 6.7.2 (Seite 90) beschriebene ATRP-System verwendet, mit dem die kontrollierte Copolymerisation von HEMA-TMS und MMA mit hohen HEMA-Anteilen erfolgreich durchgeführt wurde.

Schema 6-25: Syntheseweg zur Darstellung der Poly(HEMA)-Präpolymere **P5-P17**

Es wurden mittels ATRP die Poly(HEMA)-Präpolymere **P5-P17** hergestellt, deren Molekulargewichte zwischen ca. 3.000 und ca. 180.000 g/mol variieren (siehe Tabelle 6-5, Seite 93).

Die relativ kurzen Polymerisationszeiten deuten auf eine hohe Reaktivität des Monomers in Verbindung mit dem verwendeten Initiator bzw. Katalysatorsystem in der ATRP hin. Dabei wird jedoch eine gute Kontrolle über die Polymerisation erreicht, außerdem wird so die Wahrscheinlichkeit einer thermischen Vernetzung über möglicherweise bereits entschützte Hydroxylgruppen verhindert. Diese Vermutung wird durch in Vor-experimenten ermittelte bimodale Molekulargewichtsverteilungen bei längeren Polymerisationszeiten unterstrichen: Um Polymere mit Molekulargewichten deutlich über 150.000 g/mol zu erreichen, wurde dabei über längere Zeiträume von ca. 150-200 min polymerisiert. Die erhaltenen Produkte waren in DMF für die anschließenden polymeranalogen Umsetzungen nicht löslich, was auf eine erfolgte Vernetzung hindeutet. Aus diesem Grund wurden in den Polymerisationen **P15-P17** sehr hohe Molekulargewichte von 250.000 bzw. 300.000 g/mol eingestellt und die Reaktion jedoch frühzeitig bei relativ geringen Umsätzen nach 75 bzw. 90 min abgebrochen, um Molekulargewichte im Bereich von ca. 150.000 g/mol zu erhalten.

Tabelle 6-5: Eigenschaften der synthetisierten Poly(HEMA)-Präpolymere **P5-P17**

Polymer	Eingestelltes M_n [g/Mol]	Ermitteltes M_n [g/mol]	PD	Polymerisations- dauer [min]	Umsatz [%]
P5	4.500	3.000	1,15	27	50
P6	6.000	8.400	1,22	40	56
P7⁶	30.000	33.700	1,29	30	59
P8⁶	30.000	41.400	1,30	45	64
P9	40.000	52.000	1,15	45	77
P10⁶	62.500	71.000	1,36	80	72
P11	80.000	59.400	1,25	66	55
P12⁶	53.000	90.000	1,30	47	66
P13	107.000	89.000	1,17	62	61
P14⁶	100.000	83.000	1,40	75	77
P15	300.000	181.100	1,22	90	52
P16	250.000	161.400	1,24	75	47
P17	350.000	118.600	1,18	75	32

⁶ Diese Polymere zeigten in der GPC-Untersuchung eine bimodale Molekulargewichtsverteilung.

Fünf Polymere zeigen bimodale Molekulargewichtsverteilungen (siehe Tabelle 6-5, Seite 93). Dies ist auf nachträgliche Vernetzungsreaktionen zurückzuführen. Die Produkte konnten nicht direkt nach der Herstellung, sondern erst zu einem späteren Zeitpunkt mittels einer GPC-Analyse in DMF charakterisiert werden, so dass möglicherweise in der Zwischenzeit eine Vernetzung über die Hydroxylgruppen in den Seitenketten erfolgt war. Um Erkenntnisse über die Molekulargewichtsverteilungen von **P5-P17** zu erhalten, wurden die Poly(HEMA)-Präpolymere sofort nach der Herstellung polymeranalog mit den entsprechenden Azobenzolchromophoren umgesetzt. Die erhaltenen azobenzolhaltigen Produkte konnten mittels einer GPC-Analyse in THF charakterisiert und so indirekt die Molekulargewichtsverteilung der eingesetzten Poly(HEMA)-Präpolymere beurteilt werden. Da die GPC-Analysen der azobenzolhaltigen Produkte monomodale Molekulargewichtsverteilungen aufwiesen, wurde dies auch für die Präpolymere **P5-P17** angenommen.

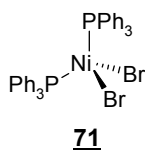
6.7.4 Sterncopolymere Poly(HEMA-co-MMA) P18-P20

Um Einblicke in die Abhängigkeit der OFG-Ausbildung von der Polymerarchitektur zu erhalten, sollen 4-, 6- und 12-armige Stern(co)polymere aus den Comonomeren HEMA-TMS **25** und MMA **26** hergestellt werden. Die Synthese der dafür notwendigen multifunktionalen Initiatoren ist in Kap. 6.7.1 (Seite 87) beschrieben. Um eine Vergleichbarkeit der Polymere zu ermöglichen, wird der HEMA-Anteil auf ca. 50 Mol% und alle Copolymerisationen auf ein Molekulargewicht von 80.000 g/mol eingestellt.

Die darzustellenden Stern(co)polymere sind – genau wie die in Kap. 6.7.2 (Seite 90) vorgestellten linearen Copolymere – aus HEMA- und MMA-Einheiten aufgebaut. Folglich wird in diesem Fall ebenfalls als Initiatoreinheit eine 2-Brom-2-Methylpropionat-Funktionalität verwendet, die an der Peripherie der zuvor synthetisierten multifunktionalen Initiatoren **69-71** angebracht ist.

In Vorexperimenten wurde das bereits beschriebene Kupfer-Katalysatorsystem (CuBr, dNbpy) verwendet. Die GPC-Auswertung der Produkte wies jedoch im hochmolekularen Bereich eine Schulter auf, die auf Terminierungsreaktionen der wachsenden Polymerketten bzw. eine zu hohe Reaktivität des Katalysatorsystems zurückzuführen ist. Katalysatorsysteme auf Nickelbasis verschieben auf Grund ihrer im Vergleich zum Kupfer-System geringeren Aktivität das Gleichgewicht weiter auf die Seite der „schlafenden Spezies“ und sind in der ATRP erfolgreich eingesetzt worden [108]. Aus

diesem Grund wird Bis-(Triphenylphosphin)nickel(II)bromid **71** als Katalysatorsystem verwendet. Das molare Verhältnis vom Initiator zum Nickel-Katalysatorsystem ist in allen Polymerisationen 1:1.



Schema 6-26: Katalysatorsystem Bis-(Triphenylphosphin)nickel(II)bromid **71**

Die Molekulargewichte der synthetisierten mehrarmigen Präpolymere **P18-P20** erreichen nicht das eingestellte Molekulargewicht von 80.000 g/mol (siehe Tabelle 6-6). Die Reaktionen wurden bei Umsätzen zwischen 53 und 57% abgebrochen, um zu vermeiden, dass die Produkte auf Grund der langen Reaktionszeiten thermisch vernetzen. Die längeren Reaktionszeiten ergeben sich aus der verringerten Aktivität des Nickel-Katalysators. Die dadurch ermöglichte gute Kontrolle über die Reaktion wird durch monomodale Molekulargewichtsverteilungen sowie geringe Polydispersitäten unterstrichen. Die ermittelten HEMA-Anteile der Copolymere betragen 58 bzw. 59 Mol% und weichen etwas von den anvisierten 50 Mol% ab, auf Grund der relativ geringen Umsätze kann jedoch von einem statistischen Einbau in die Polymerkette ausgegangen werden.

Tabelle 6-6: Eigenschaften der Poly(HEMA-co-MMA)-Sternpräpolymere **P18-P20**⁷

Polymer	Anzahl Arme	M _n [g/mol]	PD	HEMA-Gehalt [Mol%]	Umsatz [%]	Polymerisationszeit [min]
P18	4	57.500	1,11	59	53%	247
P19	6	46.900	1,14	59	57%	240
P20	12	43.800	1,41	58	56%	222

6.7.5 Zusammenfassung

Es wurde in Voruntersuchungen nachgewiesen, dass die ATRP für eine direkte Polymerisation azobenzolhaltiger Monomere auf Grund retardierender Effekte der Azobenzolgruppe ungeeignet ist. Um maßgeschneiderte azobenzolhaltige Polymeren zu erhalten, ist es deswegen notwendig, Präpolymere zu synthetisieren, die anschließend mit

⁷ Die GPC-Analysen wurden im Lösungsmittel DMF durchgeführt.

geeigneten Azobenzolmolekülen polymeranalog modifiziert werden. Für die polymeranaloge Reaktion wird in alle Präpolymere das Monomer HEMA eingebaut. Als Comonomer wird für einige Präpolymere MMA verwendet.

Zur Darstellung der Präpolymere mittels ATRP wurden für die jeweiligen Zielpolymere geeignete Initiatoren und Katalysatorsysteme ausgewählt. Es hat sich gezeigt, dass für die linearen Präpolymere der Initiator 2-Bromisobuttersäureethylester in Verbindung mit dem Katalysatorsystem Kupfer(I)bromid und 2,2'-Dinonyl-4,4'-bipyridin eine kontrollierte Polymerisation ermöglicht. Die Polymere zeichnen sich durch monomodale Molekulargewichtsverteilungen sowie geringe Polydispersitäten aus. Für die mit dem Comonomer MMA hergestellten Copolymere wurden HEMA-Gehalte ermittelt, die ungefähr dem eingesetzten HEMA-Anteil entsprechen, so dass von einem statistischen Einbau in die Polymerkette ausgegangen wird.

Bei der Darstellung von Sternpräpolymeren kann das Kupfer-basierte Katalysatorsystem nicht eingesetzt werden, da die Produkte keine monomodalen Molekulargewichtsverteilungen zeigten. Der Grund dafür ist die zu hohe Aktivität dieses Katalysatorsystems, wodurch Terminierungsreaktionen der Kettenenden während der ATRP ermöglicht werden. Aus diesem Grund wurde Katalysator Bis-(Triphenylphosphin)-nickel(II)bromid verwendet, der eine geringere Aktivität zeigt und die kontrollierte Herstellung von monomodalen Stern(co)präpolymeren erlaubt.

6.8 Polymeranaloge Umsetzungen

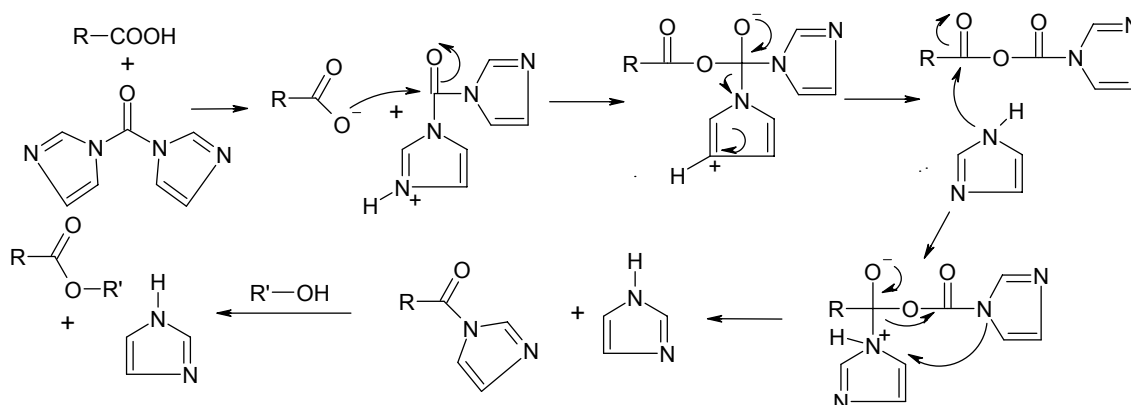
Die zuvor synthetisierten Prä(co)polymere (siehe Kapitel 6.7, Seite 87) werden polymeranalog mit bestimmten Azobenzol- bzw. Mesogen-Einheiten, die eine Carbonsäure-(chlorid)gruppe tragen, umgesetzt. Die Verknüpfung erfolgt mit dem Hydroxylgruppen der HEMA-(Co)monomere. Wichtige Voraussetzung für die anschließenden Untersuchungen ist die vollständige Abtrennung der niedermolekularen Azobenzol- bzw. Mesogenedukte aus den erhaltenen Produkten. Der Nachweis dafür wird über die UV/Vis-Detektion in den GPC-Untersuchungen geführt.

Eine quantitative Umsetzung aller Hydroxylgruppen kann in einer polymeranalogen Umsetzung nur über einen hohen Überschuss der Veresterungskomponente erzielt werden. Darüber hinaus müssen die sterischen Voraussetzungen der Seitenketten eine

gute Zugänglichkeit der Hydroxylgruppen zulassen. In der vorliegenden Arbeit kommen zwei Methoden zur polymeranalogen Umsetzung zum Einsatz.

CDI-Methode

Zur Veresterung einer Carbonsäure mit einer aliphatischen Hydroxylgruppe unter Bildung eines Carbonsäureesters haben sich verschiedene Reagenzien etabliert. Diese Reagenzien aktivieren die Carbonsäure und ermöglichen die angestrebte Reaktion. In der vorliegenden Arbeit wird N,N-Carbonyldiimidazol (CDI) verwendet. Die äquimolare Reaktion einer Carbonsäure mit CDI bildet unter Abspaltung von Imidazol und Kohlendioxid-Entwicklung ein Säureimidazolid, das unter erneuter Abspaltung von Imidazol mit einer angebotenen Alkoholgruppe zum entsprechenden Ester reagiert (siehe Schema 6-27).



Schema 6-27: Allgemeines Reaktionsschema zur Aktivierung von Carbonsäuren und anschließender Veresterung über die CDI-Methode

Säurechlorid-Methode

Säurechloride sind hochreaktive Acylierungsmittel, die sich gut mit Alkoholen zu den entsprechenden Carbonsäureestern verknüpfen lassen. Die Synthese eines Säurechlorides erfordert allerdings einen relativ hohen präparativen Aufwand, da unter vollständigem Feuchtigkeitsausschluss gearbeitet wird und das Säurechlorid vollständig vom Chlorierungsmittel befreit werden muss, um Vernetzungen in der polymeranalogen Umsetzung auszuschließen (siehe Kapitel 6.2, Seite 65).

Vergleich der Säurechlorid- mit der CDI-Methode

Die beiden beschriebenen polymeranalogen Umsetzungstechniken besitzen Vor- und Nachteile. Die Säurechloridmethode ist im Vergleich zur CDI-Technik auf Grund der erhöhten Reaktivität des eingesetzten Säurechlorids effektiver, da Säurechloride

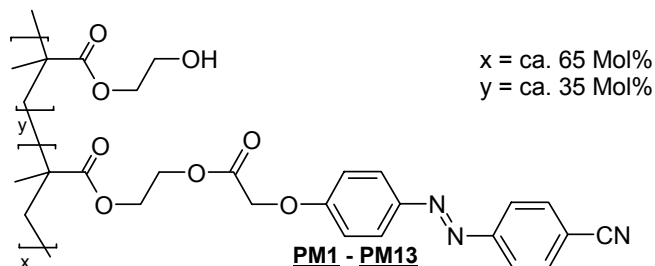
reaktivere Acylierungsmittel sind als CDI-aktivierte Carbonsäuren. Der Nachteil liegt in der relativ aufwendigen Synthese des entsprechenden Säurechlorids, das vor dem Einsatz in der polymeranalogen Reaktion quantitativ vom Chlorierungsreagenz Oxalylchlorid befreit werden muss.

Die alternative CDI-Route geht von einer Carbonsäure aus. Folglich ist die Herstellung des korrespondierenden Säurechlorids als weitere Stufe in der Chromophorsynthese nicht notwendig. Nachteilig wirkt sich allerdings die geringere Aktivität der CDI-aktivierten Spezies aus. Für die Darstellung der einzelnen Polymerreihen wird die verwendete polymeranaloge Umsetzungstechnik den Anforderungen der Produkte angepasst.

6.8.1 Variation des Molekulargewichtes

Zur Darstellung einer Polymerreihe, in der das Molekulargewicht variiert wird, werden die Poly(HEMA)-Präpolymere **P5-P8** und **P10-P17** (siehe Tabelle 6-5, Seite 93) mit dem Chromophoren 4-((4-Cyanophenylazo)phenoxy)essigsäure **33a** nach der CDI-Methode zu Poly(HEMA-co-(4-((4-Cyanophenylazo)phenoxy)acetoxyethylmethacrylat)) **PM1-M13** umgesetzt (siehe Schema 6-28, Seite 98). Zur Vereinfachung der Nomenklatur der erhaltenen Produkte wird die azobenzolhaltige Seitenkette aller mit dem Chromophor **33a** umgesetzten Präpolymere im Folgenden mit CPAPAEMA abgekürzt. Die Azobenzolgehalte der Produkte werden mittels UV/Vis-Spektroskopie bestimmt (siehe Kapitel 11, Seite 209).

Um das für einen maximalen Umsetzungsgrad notwendige Äquivalent **33a** zu ermitteln, wurden sowohl Unter- als auch ein Überschuss an **33a** bezogen auf die Hydroxylgruppen im Polymer getestet (siehe Tabelle 6-7, Seite 99). Mittels der CDI-Route wurde dabei ein Veresterungsgrenzwert von ca. 65% ermittelt. Dieser kann bereits mit 0,8 eq. an **33a** erreicht werden. Die Verwendung von mehr Chromophor führt zu keinem höheren Azobenzolgehalt im Polymer (siehe Abbildung 6-5, Seite 100).



Schema 6-28: Zur Variation des Molekulargewichtes synthetisierte azobenzolhaltige Poly(HEMA-co-CPAPAEMA)e **PM1-PM13**

Neben der im Vergleich zur Säurechloridmethode herabgesetzten Reaktivität der CDI-aktivierten Carbonsäuren könnten auch sterische Faktoren für den relativ niedrigen Veresterungsgrad verantwortlich sein: Die aktivierte Carbonsäure ist mit einer sterisch anspruchsvollen Imidazolgruppe ausgestattet, die – sobald einige Hydroxylgruppen in den Seitenketten verestert sind, möglicherweise nicht mehr zum Reaktionszentrum vordringen kann. Zwar wäre mit der Säurechloridmethode ein höherer Veresterungsgrad erreichbar, der mittels der CDI-Methode sehr reproduzierbar erreichbare Veresterungsgrad von ca. 65% ist für die nachfolgenden Untersuchungen jedoch völlig ausreichend.

Die mittels der CDI-Methode synthetisierten Poly(HEMA-co-CPAPAEMA)e besitzen relativ geringe Polydispersitäten, was den kontrollierten Einbau der Azobenzolmoleküle in die Präpolymere unterstreicht (siehe Tabelle 6-7).

Tabelle 6-7: Eigenschaften der synthetisierten Poly(HEMA-co-CPAPAEMA)e

Probenbezeichnung	Präpolymer	Eq. 33a	M _n [g/mol]	PD [M _w /M _n]	Glastemperatur [°C]	Azogehalt [Mol%]
PM1	P5	1,50	5.200	1,21	85	65,2
PM2	P6	1,50	8.500	1,31	91	64,9
PM3	P6	1,25	9.500	1,32	93	65,6
PM4	P7	1,00	32.100	1,40	99	64,1
PM5	P10	1,50	48.700	1,36	96	63,0
PM6	P7	1,50	51.800	1,30	94	62,1
PM7	P8	1,00	63.500	1,21	98	67,2
PM8	P13	0,8	64.500	1,33	98	65,2
PM9	P8	1,50	66.800	1,36	96	66,9
PM10	P11	1,50	86.000	1,33	99	65,2
PM11	P17	1,00	140.500	1,46	99	66,7
PM12	P17	0,80	145.500	1,65	99	66,7
PM13	P15	1,00	178.000	1,44	99	64,7

Die ermittelten Glastemperaturen sind im Rahmen des Fehlers sehr einheitlich, einzig für die sehr kurzen Ketten liegen die Werte etwas niedriger (siehe Tabelle 6-7 und Abbildung 6-5, Seite 100). Der Grund dafür ist die Abhängigkeit der Glastemperatur vom Molekulargewicht bzw. der Kettenlänge eines Polymeren: Da die Kettenenden über ein größeres freies Volumen verfügen und beweglicher sind als die Segmente innerhalb

der Kette, sind kurzkettige Polymere bei einer Temperaturerhöhung früher in der Lage, zu rotieren bzw. in den fließfähigen Zustand überzugehen [170].

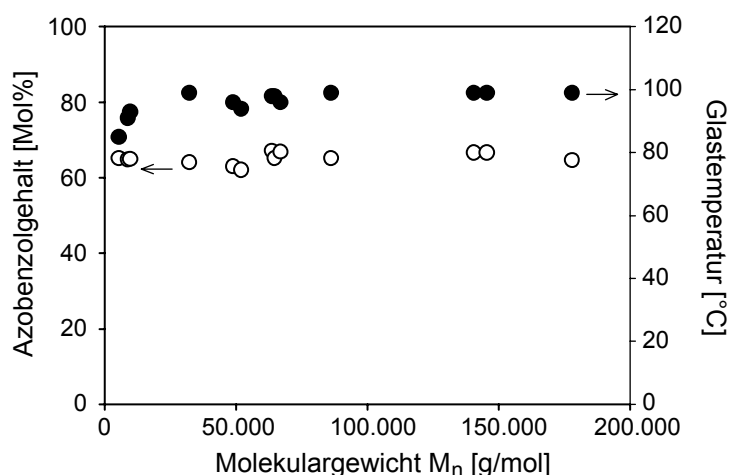


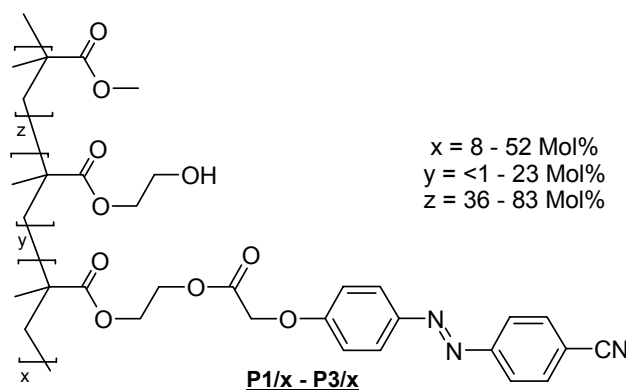
Abbildung 6-5: Darstellung der Azobenzolgehalte und Glasstemperaturen der synthetisierten Poly(HEMA-co-CPAPAEMA)s **PM1-PM13** über dem Molekulargewicht M_n

6.8.2 Variation des Funktionalisierungsgrades

Um den Funktionalisierungsgrad der zu synthetisierenden azobenzolhaltigen Polymere zu variieren, werden einzelne Portionen bestimmter Prä(co)polymere mit verschiedenen Äquivalenten eines geeigneten Moleküls umgesetzt. Neben dem Azobenzolchromophoren 4-((4-Cyanophenylazo)phenoxy)essigsäurechlorid **34a** wird in einer weiteren Polymerreihe zusätzlich das Mesogen 4-(4-Cyanobiphenyloxy)-essigsäurechlorid **59** eingesetzt.

Umsetzung von Poly(HEMA-co-MMA) verschiedener Zusammensetzungen

Es werden die Poly(HEMA-co-MMA)-Präpolymere **P1-P3** umgesetzt (siehe Tabelle 6-4, Seite 92), die sich nicht wesentlich im Molekulargewicht unterscheiden, jedoch unterschiedliche HEMA-Gehalte aufweisen. Die Azobenzol-Funktionalisierung erfolgt mit 4-((4-Cyanophenylazo)phenoxy)essigsäurechlorid **34a** nach der Säurechloridmethode, da eine größtmögliche Funktionalisierung erreicht werden soll (siehe Schema 6-29, Seite 101).



Schema 6-29: Struktur der synthetisierten Poly(HEMA-co-MMA-co-CPAPAEMA)e **P1/x-P3/x**

Dadurch gelang es, sehr hohe Azobenzolgehalte bezogen auf die Hydroxylgruppen des HEMAs in den Präpolymeren **P1-P3** zu etablieren (siehe Tabelle 6-8). Da von **P1** und **P3** nur geringe Mengen zur Verfügung standen, konnten jeweils nur zwei Portionen umgesetzt werden. Von **P2** wurden vier Portionen mit unterschiedlichen Mengen Azobenzolchromophor zur Reaktion gebracht. Dadurch gelang die Darstellung der azobenzolhaltigen Polymere **P2/1-P2/4**, deren Azobenzolgehalte sich im Bereich von ca. 21-ca. 99 Mol% bezogen auf die Hydroxylgruppen bewegen und somit einen breiten Funktionalisierungsbereich abdecken.

Tabelle 6-8: Eigenschaften der synthetisierten Poly(HEMA-co-MMA-co-CPAPAEMA)e **P1/x-P3/x**⁸

Probenbezeichnung	Präpolymer	M _n [g/mol]	PD	T _g ⁹ [°C]	HEMA-Gehalt [Mol%]	MMA-Gehalt [Mol%]	Azobenzolgehalt [Mol%]	Azo auf HEMA [%]
P1/1	P1	40.000	1,27	115	9,6	82,6	7,8	52
P1/2	P1	50.700	1,27	112	3,7	82,6	13,7	79
P2/1	P2	41.500	1,18	109	19,5	60,2	20,3	51
P2/2	P2	44.000	1,20	107	9,0	60,2	30,8	78
P2/3	P2	46.500	1,19	106	5,2	60,2	34,6	87
P2/4	P2	41.700	1,40	105	<1	60,2	>39	>99
P3/1	P3	36.100	1,22	100	22,9	36,4	40,7	64
P3/2	P3	32.900	1,24	102	11,7	36,4	51,5	81

⁸ Die GPC-Messungen wurden in THF durchgeführt.

⁹ T_g steht für Glas temperatur.

Da der HEMA-Gehalt im Präpolymer **P2** mit ca. 40 Mol% relativ gering ist, konnte bereits mit einem 1,5-fachen Überschuss an Säurechlorid **34a** eine quantitative Veresterung der HEMA-Gruppen erreicht werden.

Die zu erwartende Steigerung der Molekulargewichte mit zunehmender Funktionalisierung in den umgesetzten Polymeren wird nicht in allen Fällen gefunden (siehe Abbildung 6-6). Besonders auffällig ist dies bei den in den jeweiligen Polymerreihen am höchsten mit Azobenzol funktionalisierten Proben **P2/4** und **P3/2**, deren Molekulargewichte entgegen den Erwartungen stark abfallen. Die Ursache für dieses Verhalten ist nicht bekannt. Möglicherweise werden die GPC-Ergebnisse durch eine stark ausgeprägte Knäuelbildung der höher funktionalisierten Proben im verwendeten Lösungsmittel THF verfälscht.

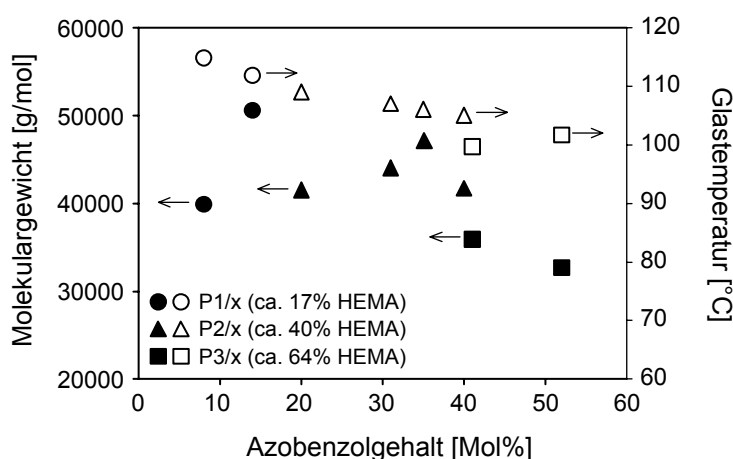
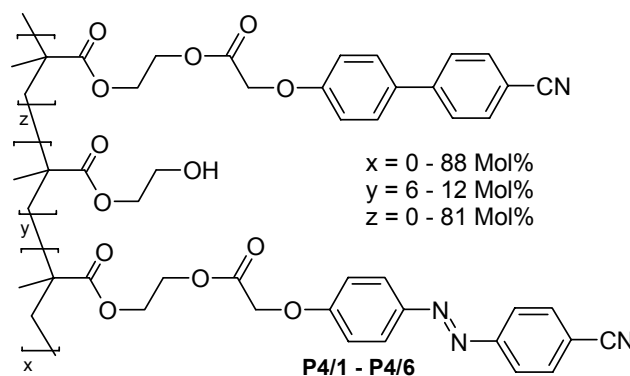


Abbildung 6-6: Auftragung der Molekulargewichte und Glastemperaturen der azobenzolhaltigen Polymere **P1/x-P3/x**

Umsetzung von Poly(HEMA) mit einer Säurechloridmischung

Es werden einzelne Portionen des Poly(HEMA)-Präpolymers **P9** (siehe Tabelle 6-5, Seite 93) mit verschiedenen Mischungen der Säurechloride **34a** und **58** umgesetzt. An den erhaltenen Produkten **P4/1-P4/6** (siehe Schema 6-30, Seite 103) soll neben einer Abhängigkeit der OFG-Ausbildung vom Azobenzolgehalt auch ein möglicherweise auftretender kooperativer Effekt durch die Wechselwirkung der Azobenzol- und Biphenyl-Einheiten in der Seitenkette untersucht werden. Durch die Verwendung der Säurechloridmethode soll eine möglichst hohe Absättigung der Hydroxylgruppen der HEMA-Einheiten, die möglicherweise auch Einfluss auf die OFG-Ausbildung nehmen, erreicht werden. Zudem wird so die Isolierung der Produkte vereinfacht, da alle Polymere in Methanol ausgefällt werden können. Dadurch wird eine Verfälschung des Molekulargewichts durch möglicherweise auftretende Fraktionierungen verhindert. Die

Säurechloridmischung wird jeweils im 1,5-fachen Überschuss eingesetzt. Zur Vereinfachung der Nomenklatur wird die Biphenylseitenkette im Folgenden mit CBAEMA abgekürzt.



Schema 6-30: Struktur der synthetisierten Poly(HEMA-co-CPAPAEMA-co-CBAEMA)e **P4/1-P4/6**

Es wurden sechs Polymere **P4/1-P4/6** hergestellt, deren Azobenzolgehalte zwischen 0 und 88 Mol% variieren. Die Produkte zeichnen sich durch enge Molekulargewichtsverteilungen und einheitliche Glas temperatures aus (siehe Tabelle 6-9). Durch den Einsatz der Säurechloridmethode unter Verwendung von 1,5 eq. einer Azobenzol-/Mesogenmischung wurde ein Veresterungsgrad von ca. 90 % der Hydroxylgruppen erreicht (siehe Tabelle 6-9). Somit wurde die Vorgabe, möglichst viele HEMA-Einheiten des Präpolymers abzusättigen, erfüllt. Die Produkte ließen sich gut aus Methanol fällen.

Tabelle 6-9: Eigenschaften der synthetisierten **P4/1-P4/6**¹⁰

Probenbezeichnung	M _n [g/mol] ¹¹	Verhältnis 34a/59	PD	T _g ¹² [°C]	Azobenzol- gehalt [Mol%]	Mesogen- gehalt [Mol%]	Freies HEMA Mol[%]
P4/1	80.000	1:0	1,16	92	88	0	12
P4/2	114.000	1:0,25	1,16	91	76	15	9
P4/3	104.000	1:0,67	1,15	91	61	33	6
P4/4	88.000	1:1,5	1,24	95	40	51	9
P4/5	103.000	1:4	1,19	93	22	72	6
P4/6	62.000	0:1	1,16	94	0	81	19

¹⁰ Die GPC-Messungen wurden in DMF durchgeführt.

¹² T_g steht für Glas temperature.

Eine nähere Betrachtung der Azobenzol- bzw. Biphenylgehalte deutet auf einen etwas bevorzugten Einbau des Azobenzolderivates hin: Das Produkt **P4/1** mit ausschließlicher Azobenzolsubstitution ist höher funktionalisiert als das Biphenyl-Analogon **P4/6** (88 zu 81 Mol%, siehe auch Abbildung 6-7, Seite 104). Prinzipiell sollten die beiden eingesetzten Säurechloride gleich reaktiv sein, da die Strukturen der reagierenden Kopfgruppen identisch sind. Der Grund für den bevorzugten Einbau des Azobenzols ist in der Reinheit der Mesogenkomponente **59** zu suchen. Möglicherweise war während der Herstellung von **59** ein geringer Teil des hydrolyseempfindlichen Säurechlorids mit Luftfeuchtigkeit in Berührung gekommen und zur entsprechenden Carbonsäure, die unter den angelegten Reaktionsbedingungen unreaktiv ist, hydrolysiert.

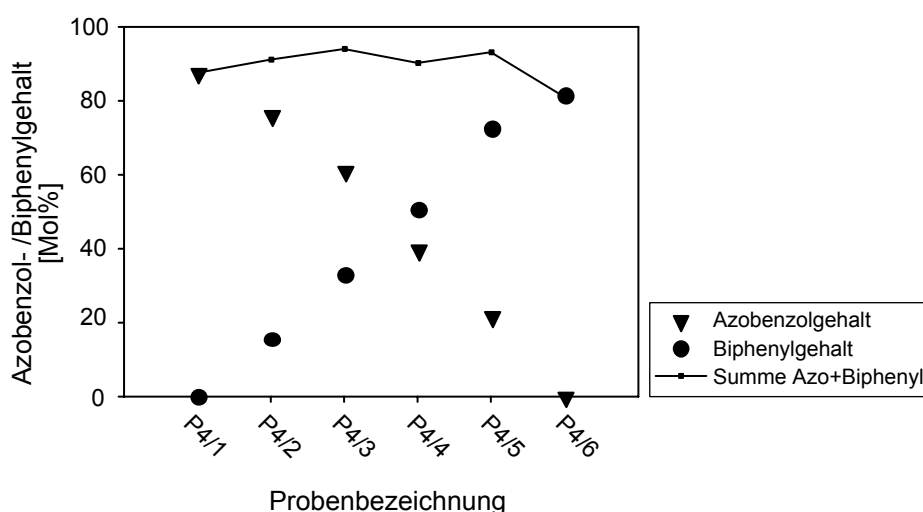


Abbildung 6-7: Zusammensetzung und „Gesamtsubstitutionsgrad“ von **P4/1-P4/6**

6.8.3 Variation der Polymerarchitektur

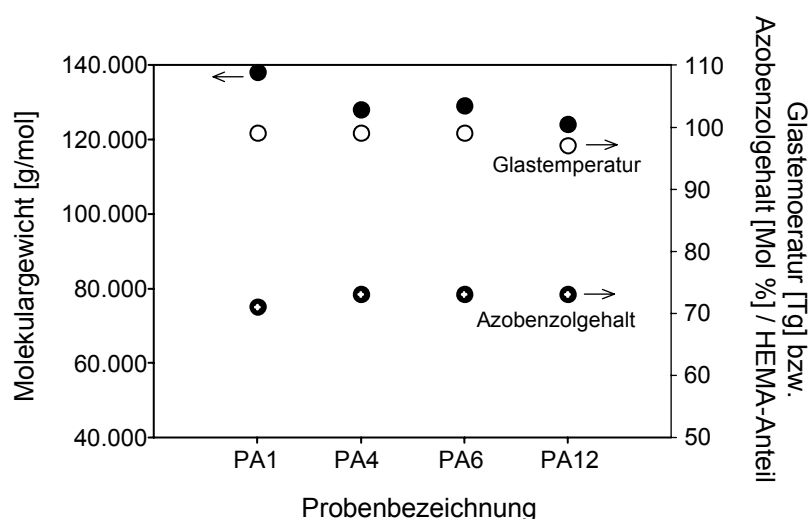
Für Untersuchungen zur Abhängigkeit der OFG-Ausbildung von der Polymerarchitektur werden Poly(HEMA-co-MMA)-Präpolymere mit dem Azobenzolchromophoren **34a** umgesetzt. Eingesetzt werden das lineare Präcopolymer **P4** sowie die Stern-Präcopolymere **P18-P20** mit HEMA-Gehalten von 56-59 Mol%. Um eine möglichst vollständige Umsetzung der HEMA-Comonomereinheiten zu erreichen, wird die Säurechloridmethode angewendet.

Durch die Verwendung eines 1,5-fachen Überschusses an **34a** (bezogen auf die Hydroxylgruppen in den Präcopolymeren) gelang die Darstellung der Produkte **PA1-PA12**, in denen 71-75% der HEMA-Einheiten umgesetzt wurden (siehe Tabelle 6-10 und Abbildung 6-8 auf Seite 105).

Tabelle 6-10: Eigenschaften zur Untersuchung des Einflusses der Polymerarchitektur synthetisierten **PA1-PA12**¹³

Probenbezeichnung	M _n [g/mol]	PD	T _g [°C]	HEMA-Anteil [Mol%]	MMA-Anteil [Mol%]	Azobenzol- gehalt [Mol%]	Azo rel. HEMA [%]
PA1	138.000	1,09	99	56	44	42	75
PA4	128.000	1,23	99	59	41	43	73
PA6	129.000	1,25	99	58	42	43	74
PA12	124.000	1,18	97	59	42	42	71

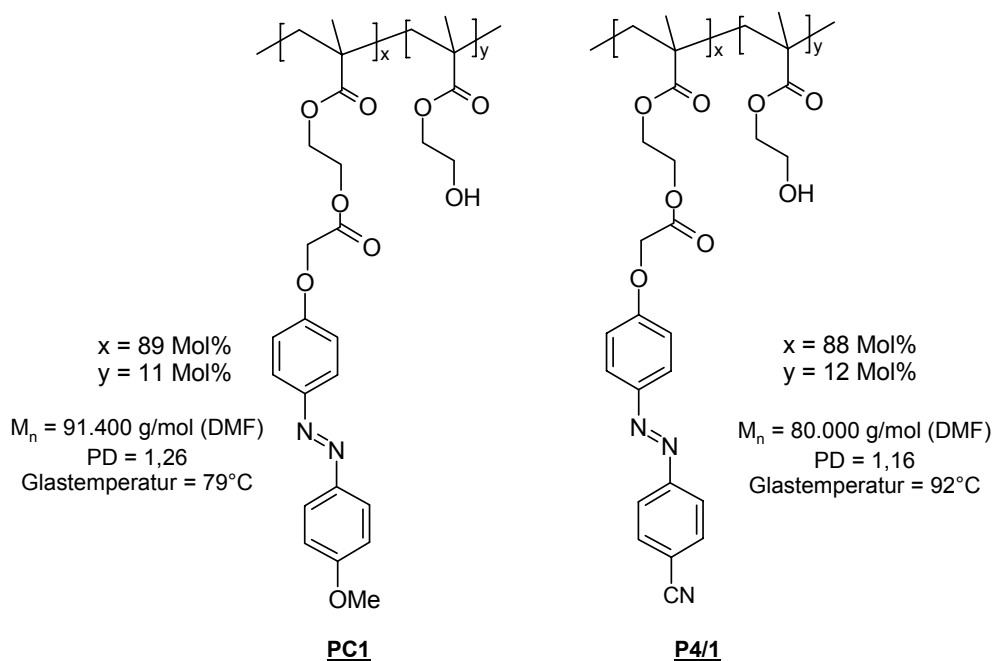
Mit einem 1,5-fachen Überschuss Säurechlorid wurde an Poly(HEMA) in den Umsetzungen zu den Polymeren **PA1-PA6** ein Veresterungsgrad von ca. 90% der Hydroxylgruppen erreicht. Die für die Copolymerreihe **PAX** ermittelten Umsetzungsgrade sind somit relativ niedrig, da der HEMA-Gehalt bei ca. 56-59 Mol% lag, was eine nahezu quantitative Umsetzung aller Hydroxylgruppen ermöglichen sollte. Der Grund für die unerwartet niedrigen Funktionalisierungsgrade ist im verwendeten Säurechlorid **34a** zu suchen. Möglicherweise war ein gewisser Anteil bereits zur korrespondierenden Carbonsäure **33a** hydrolysiert. Da die erhaltenen Produkte **PA1-PA12** jedoch einheitliche Azobenzolgehalte, Glasstemperaturen und Molekulargewichte aufweisen, können diese gut in den Untersuchungen zum Einfluss der Polymerarchitektur auf die OFG-Ausbildung eingesetzt werden (siehe Abbildung 6-8).

Abbildung 6-8: Auftragung der ermittelten Molekulargewichte, Glasstemperaturen und Azobenzolgehalte der Polymerserie **PAX**¹³ Die GPC-Messungen wurden in DMF durchgeführt.

6.8.4 Variation der Chromophorstruktur

Für Untersuchungen zur Abhängigkeit der OFG-Ausbildung von der Struktur der angebundenen Chromophore sollen verschiedene Azobenzole mit Präpolymeren verknüpft werden, von denen bereits ein azobenzolhaltiges Polymer mit dem Chromophor **34a** hergestellt wurde.

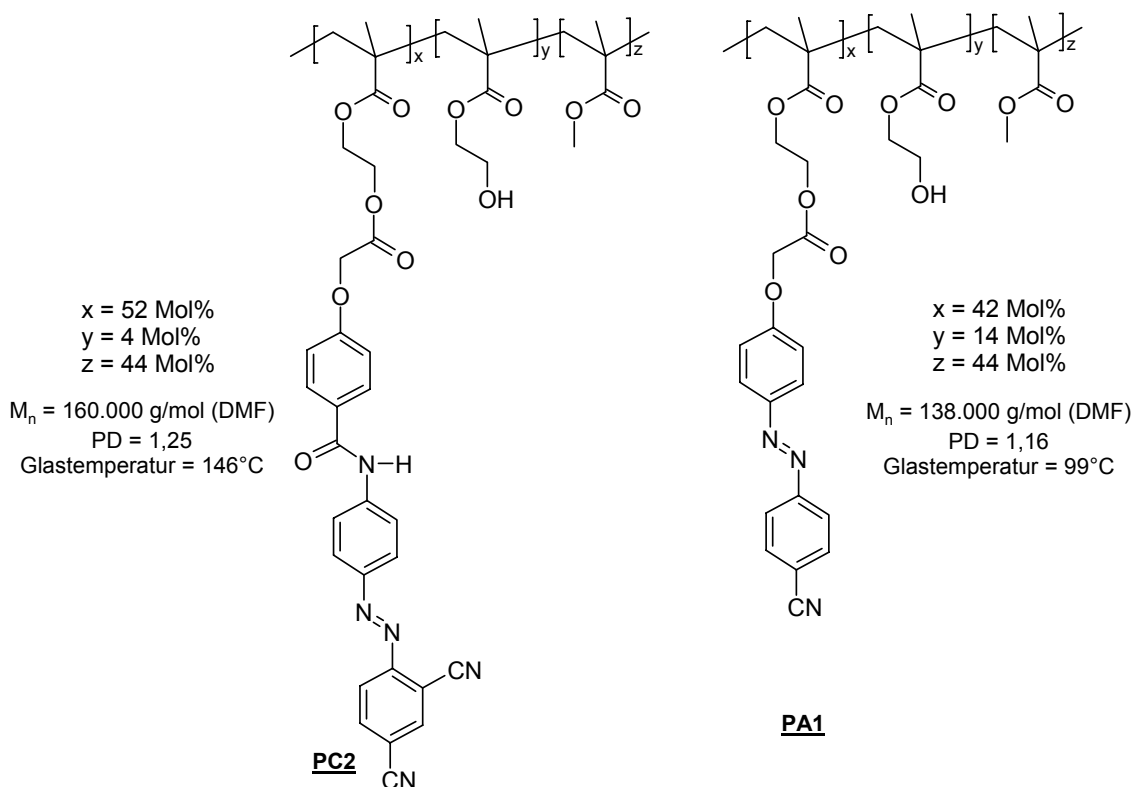
Zu diesem Zweck wurde das Poly(HEMA)-Präpolymer **P9** mit dem Chromophor **34b** nach der Säurechloridmethode zur Reaktion gebracht. Die Azobenzol-Einheit im resultierenden **PC1** ist mit einem Methoxy-Substituenten ausgestattet, während die Vergleichssubstanz **P4/1** (dieses Polymer wurde in der Reihe zur Abhängigkeit vom Funktionalisierungsgrad synthetisiert) mit einer Cyanogruppe substituiert ist (siehe Schema 6-31). Die beiden Polymere **PC1** und **P4/1** weisen ungefähr gleiche Azobenzolgehalte auf und sind deswegen gut für Untersuchungen zur Abhängigkeit der OFG-Ausbildung von der Chromophorstruktur geeignet (siehe Schema 6-31). Das geringfügig höhere Molekulargewicht von **PC1** resultiert aus dem etwas größeren Chromophoren und die um ca. 1% höhere Funktionalisierung. Die Glasstemperaturen weichen erwartungsgemäß mit 79 zu 91°C stärker voneinander ab, da die Methoxy-Funktionalität in **PC1** weniger polar als die Cyanogruppe in **P4/1** ist.



Schema 6-31: Synthetisiertes Polymer **PC1** und die Vergleichssubstanz **P4/1** für die Untersuchung zur Abhängigkeit der OFG-Ausbildung von der Struktur des angebundenen Chromophoren

In einer weiteren Variation wurde der Amino-Azobenzolchromophor **54** mit dem Poly(HEMA-co-MMA)-Präpolymer **P4** umgesetzt. Dabei wurde die CDI-Methode verwendet, da ein relativ geringer Azobenzolgehalt von 42 Mol% wie in der Vergleichssubstanz **PA1** angestrebt wurde. Dazu wurden 2 Äquivalente **54** in die polymer-analogen Reaktion eingesetzt. Der ermittelte Azobenzolgehalt von 52 Mol% im Produkt **PC2** liegt deutlich über dem Funktionalisierungsgrad von **PA1** (42 Mol%). Dieses Ergebnis verstärkt die Vermutung, dass die zur Darstellung von **PA1** verwendete Charge des Säurechlorids **34a** bereits teilweise hydrolysiert vorlag (siehe Kapitel 6.8.3, Seite 104). Die Synthese konnte nicht mit einer geringeren Menge an **54** wiederholt werden, da kein Präpolymer **P4** mehr zu Verfügung stand.

Auf Grund des höheren Funktionalisierungsgrades und des größeren Chromophoren fällt das Molekulargewicht von **PC2** erwartungsgemäß deutlich höher als von **PA1** aus, obwohl der Polymerisationsgrad gleich ist (siehe Schema 6-32). Der Grund für die stark voneinander abweichenden Glas temperatures sind die unterschiedlichen Chromophorstrukturen. Die Azobenzol-Einheit von **PC2** ermöglicht durch die doppelte Substitution mit polaren Cyanogruppen und die Amidbindung, die Wasserstoffbrücken ausbilden kann, eine hohe Glas temperature von 146°C.



Schema 6-32: Synthetisiertes Polymer **PC2** und die Vergleichssubstanz **PA1** für die Untersuchung zur Abhängigkeit der OFG-Ausbildung von der Struktur des angebundenen Chromophoren

6.8.5 Zusammenfassung

Durch polymeranaloge Reaktionen von Präpolymeren mit bestimmten Azobenzolchromophoren bzw. einem Biphenylderivat wurden maßgeschneiderte Polymerreihen hergestellt, in denen jeweils ein struktureller Parameter gezielt verändert wurde. In diesen Polymerreihen wurde das Molekulargewicht, der Funktionalisierungsgrad, die Polymerarchitektur sowie die Struktur der angebundenen Chromophoren variiert. Die polymeranaloge Verknüpfung mit dem Präpolymer erfolgte in allen Fällen an den Hydroxylgruppen der HEMA-Seitenketten. Zu diesem Zweck können zwei unterschiedliche Methoden eingesetzt werden.

Für Polymerreihen, die einen konstanten Azobenzolgehalt aufweisen sollen, bietet sich die Verwendung der CDI-Methode an. Dabei wird von einer Azobenzolcarbonsäure ausgegangen, die mit einem geeigneten Reagenz aktiviert und mittels einer Veresterung an das Präpolymer angebunden wird. Mit der CDI-Methode wurde eine Polymerreihe für Untersuchungen zur Abhängigkeit der OFG-Ausbildung vom Molekulargewicht hergestellt. Dabei wurde ein konstanter Azobenzolgehalt von ca. 65% in den Produkten erreicht. Um möglichst hohe Azobenzolgehalte zu erhalten, muss ein reaktiveres Acylierungsreagenz gewählt werden. Hier bietet der Einsatz der Säurechloridmethode an. Diese Technik wurde zur Darstellung von Polymerreihen, in den der Azobenzolgehalt variiert wird, verwendet. Auf diesen Weg konnte eine breite Variation des Funktionalisierungsgrades erreicht werden. Die Polymerreihen zur Abhängigkeit der OFG-Ausbildung von der Polymerarchitektur wurden ebenfalls mit der Säurechlorid-Methode hergestellt. Es hat sich gezeigt, dass die Reinheit der eingesetzten Säurechloride einen entscheidenden Einfluss auf die erreichbaren Funktionalisierungsgrade ausübt. Säurechloride sind stark hydrolyseempfindlich und müssen vor Luftfeuchtigkeit geschützt werden. Ansonsten sind erreichbaren Funktionalisierungsgrade einer Streuung unterworfen bzw. wird der Umsetzungsgrad stark beeinträchtigt.

Zur Darstellung der Polymerreihen, in denen die anzubindenden Chromophore variiert wurden, kamen beide Anbindungsmethoden zum Einsatz. Da in einem Fall ein hoher Umsetzungsgrad gewünscht war, wurde die Säurechlorid-Methode verwendet. In der anderen Polymerreihe wurde ein Azobenzolgehalt von ca. 42% angestrebt. Zu diesen Zweck wurde die CDI-Methode eingesetzt.

6.9 Darstellung des fluoreszenzmarkierten Polymers

Für Untersuchungen zur Plastifizierung und Diffusion in azobenzolhaltigen Materialien soll ein Polymer synthetisiert werden, das über einen kovalent angebundenen Marker fluoreszenzspektroskopisch detektiert werden kann. Für eine gleichmäßige Verteilung der Fluoreszenz soll dabei pro Polymerkette genau ein Marker angebunden werden. Um diese Bedingung zu erfüllen, bietet sich die Verknüpfung mit der Endgruppe eines mittels ATRP hergestellten Polymers an. Diese verfügen über eine Halogen-Funktionalisierung, die entsprechend modifiziert werden kann.

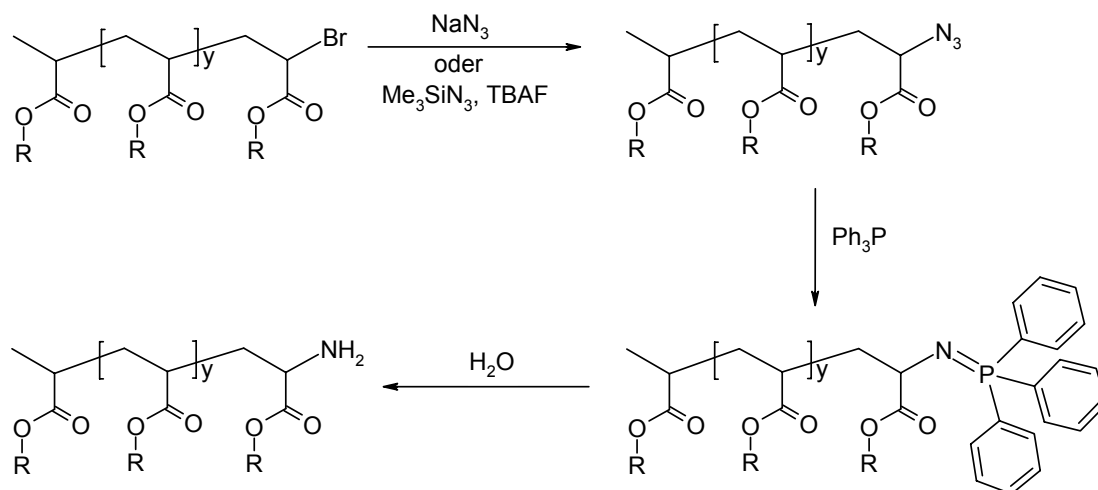
Eine weitere Möglichkeit zur Etablierung eines Fluoreszenzmarkers an der Endgruppe ist der Einsatz eines modifizierten Initiators in der ATRP, der so funktionalisiert ist, dass nach der Polymerisation ein Fluorophor angebunden werden kann. Als weitere Randbedingung dürfen sich die spektroskopischen Eigenschaften der ebenfalls angebundenen Azobenzolchromophore nicht mit denen des Fluoreszenzmarkers überlagern.

In der vorliegenden Arbeit muss die Endgruppe des zu modifizierenden Polymers mit einer Amin-Funktionalität ausgestattet sein, über die kommerziell erhältliche Fluoreszenzmarker kovalent mit dem Polymer verknüpft werden können. Die Begründung für die Auswahl des Fluorophoren wird zu einem späteren Zeitpunkt gegeben (siehe Kapitel 6.9.3, Seite 113).

6.9.1 Substitution der Brom-Funktionalität an der Polymer-Endgruppe

MATYJASZEWSKI et al. beschrieben 1997 die Substitution der Brom- durch eine Amin-Endgruppe in einer zweistufigen Synthese an einem mittels ATRP hergestellten Polystyrol. Dabei wird die Brom- in eine Azid-Funktionalität umgewandelt und anschließend durch das Reagenz Lithiumaluminiumhydrid (LiAlH_4) zu einem primären Amin reduziert [171]. Sowohl Azide als auch Amine können in eine Vielzahl funktioneller Gruppen konvertiert werden [172]. Der Vorteil dieser Route ist die leichte Reduzierbarkeit des Azids durch LiAlH_4 , bei der die Phenylringe des Polystyrols bzw. die Hauptkette nicht angegriffen werden. Eine Anwendung auf Poly(meth)acrylate scheidet jedoch aus, da LiAlH_4 die Esterbindungen in der Seitenkette spalten würde.

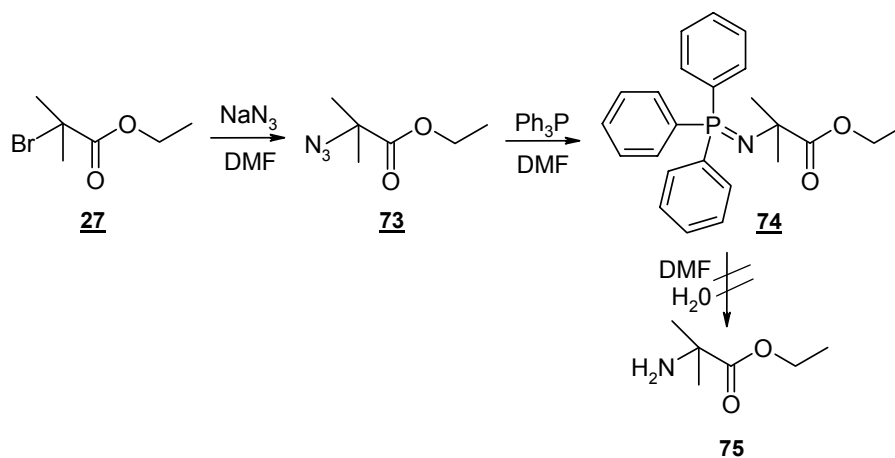
MATYJASZEWSKI et al. gelang 1998 die Umwandlung der Brom-Endgruppe eines mittels ATRP hergestellten Polyacrylates in eine primäre Amin-Endgruppe in einer dreistufigen Synthese ohne die Verwendung LiAlH_4 (siehe Schema 6-33, Seite 110).



Schema 6-33: Substitution der Brom-Funktionalität an der Polymer-Endgruppe durch ein primäres Amin in Polyacrylaten [173]

In der ersten Stufe wird die Brom-Endgruppe in eine Azid-Funktionalität umgewandelt [174], die anschließend über die Zwischenstufe eines Imidophosphans durch eine Hydrolyse zur Amin-Endgruppe reduziert wird [173].

In der vorliegenden Arbeit wurde versucht, am ATRP-Initiator 2-BIB **27** als Modellsubstanz eine Amin-Funktionalität nach der beschriebenen MATYJASZEWSKI-Route zu etablieren (siehe Schema 6-34).



Schema 6-34: Versuch der Substitution der Brom- durch eine Amin-Funktionalität an **27**

In der ersten Stufe wurde **27** mit einem leichten Überschuss Natriumazid (1,1 eq.) 24 h in DMF bei Raumtemperatur gerührt. Die IR-spektroskopische Untersuchung des Produktes **73** zeigte die charakteristische Azid-Bande bei ca. 2110 cm^{-1} . **73** wurde anschließend erneut in DMF bei Raumtemperatur unter Zugabe von Triphenylphosphin gerührt. Nach der Aufarbeitung wurde im IR-Spektrum noch eine Azid-Schwingung gefunden, was auf eine unvollständige Umsetzung hindeutet. Mittels $^1\text{H-NMR}$ -

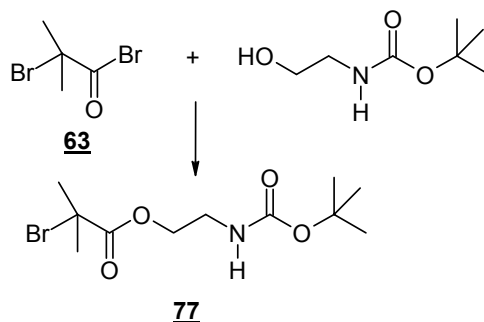
Spektroskopie gelang ebenfalls der Nachweis des Produktes **74**, jedoch wurden hier auch Anteile des Edukts Triphenylphosphin detektiert, das nicht vollständig abgetrennt werden konnte. Für die geplante Anbindung eines Fluoreszenzmarkers ist die vollständige Substitution der Halogen-Endgruppe in ein primäres Amin notwendig, um nach Möglichkeit an jeder Polymerkette einen Fluorophoren anbinden zu können.

Auf Grund der beobachteten Schwierigkeiten bei der Modifizierung von **27** wurde davon abgesehen, die Endgruppe eines Poly(HEMA-co-MMA)-Präpolymers zu modifizieren. Neben den beschriebenen Schwierigkeiten in der mehrstufigen Synthese birgt die Substitution der Brom-Endgruppe in eine Amino-Endgruppe auch Schwierigkeiten in der Analytik: Mit den zur Verfügung stehenden Charakterisierungs-Techniken ist es nicht möglich, die Endgruppe in einem hochmolekularen Polymer nachzuweisen. Diese Problematik wird auch von MATYJASZEWSKI et al. beschrieben, die den Nachweis mittels hochauflösender ^1H -NMR-Spektroskopie bzw. MALDI-TOF-Massenspektroskopie führten [173]. Im Fall von Polymeren auf Methacrylatbasis ist es zudem sehr schwierig, durch ^1H -NMR-Spektroskopie die Verschiebung der Methylendgruppe in unmittelbarer Nachbarschaft der Brom-, Azido- oder Triphenylphosphin-Funktionalität zu beobachten. Aus den genannten Gründen wird darauf verzichtet, die Brom-Funktionalität an der Polymer-Endgruppe in einer mehrstufigen Synthese in eine primäre Aminogruppe umzuwandeln. Der einfachere Weg scheint die Verwendung eines ATRP-Initiators zu sein, der bereits eine (geschützte) Amin-Funktionalität trägt, die nach einer erfolgten Polymerisation für die gewünschte Umsetzung an der Polymer-Endgruppe genutzt werden kann.

6.9.2 *Poly(HEMA-co-MMA)-Präpolymer mit Amino-Endgruppe*

Es soll mittels ATRP ein Poly(HEMA-co-MMA)-Präpolymer synthetisiert werden, das über eine primäre Amino-Endgruppe verfügt, die über einen geeigneten Initiator in das Polymer eingebracht wird. Die Amin-Funktionalität am Initiator muss während der ATRP geschützt vorliegen, um mögliche Komplexbildungen mit dem Kupferkatalysator zu vermeiden. In Kapitel 6.7.2 (Seite 90) ist die Darstellung von Präcopolymeren aus den Monomeren HEMA-TMS und MMA mit dem Initiator 2-BIB **27** beschrieben. Da die Poly(HEMA-co-MMA)-Präpolymere kontrolliert hergestellt werden konnten, wird im vorliegenden Fall der nicht kommerziell erhältliche Initiator 2-Bromisobuttersäure-(2-

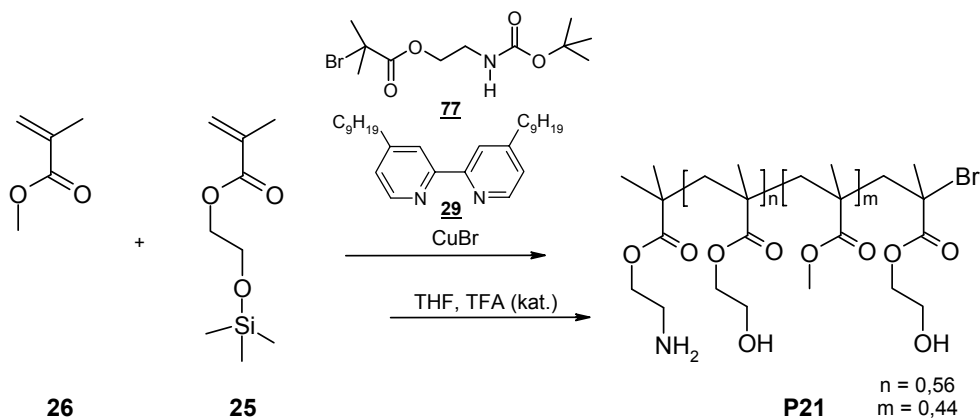
tert.-butoxycarbonyl)-aminoethylester¹⁴ **77**, der über dieselbe initiierende Einheit wie **27** verfügt, eingesetzt. **77** kann leicht durch eine Veresterung von 2-Bromisobuttersäurebromid **63** und dem geschützten Aminderivat N-(tert.-Butoxycarbonyl)ethanolamin erhalten werden.



Schema 6-35: Syntheseweg zur Darstellung des ATRP-Initiators 2-Bromisobuttersäure-(2-tert.-butoxycarbonyl)aminoethylester **77**

Die Schutzgruppe an **77** lässt sich im Anschluss an die Copolymerisation durch die Zugabe von einigen Tropfen Trifluoressigsäure zur Produktlösung (in THF) zusammen mit den TMS-Schutzgruppen an den HEMA-Comonomereinheiten abspalten.

Als Katalysatorsystem wird Kupfer(I)bromid in Verbindung mit dNbpy **29** verwendet. Das Molekulargewicht wird auf 80.000 g/mol eingestellt und die beiden Monomere HEMA und MMA zu jeweils 50 Mol% eingesetzt.



Schema 6-36: Syntheseweg zur Darstellung von Poly(HEMA-co-MMA)-Präpolymers **P21** mit dem Initiator **77**

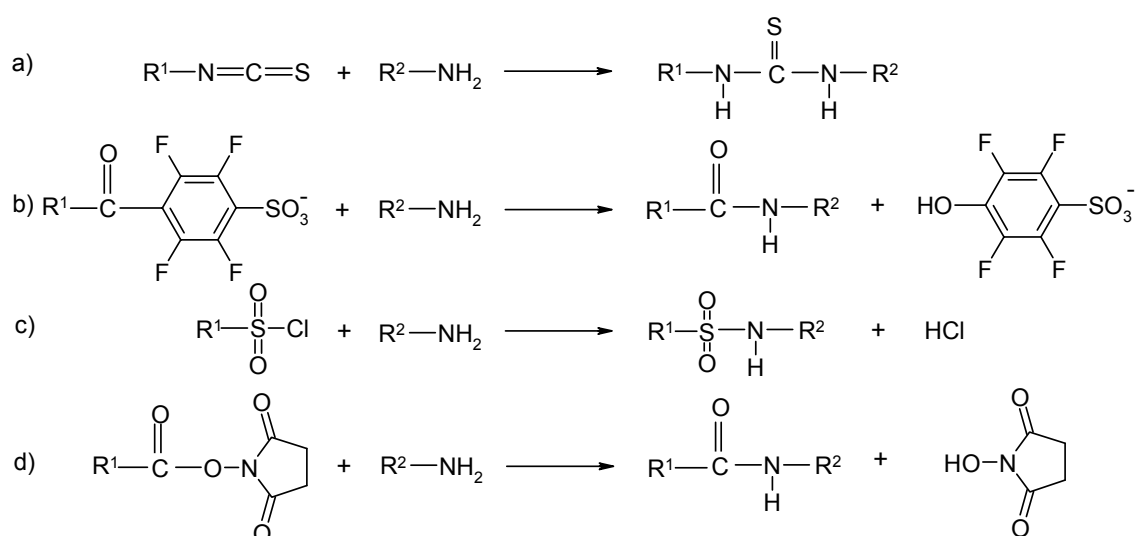
Das erhaltene Präpolymer **P21** wies ein Molekulargewicht (M_n) von 76.700 g/mol und eine geringe Polydispersität von 1,05 auf. Daraus folgt, dass die Polymerisation kontrolliert abgelaufen ist und die geschützte Amin-Funktionalität am Initiator die

¹⁴ Das Rohprodukt von **77** wurde von Dipl.-Chem. Simone Steig zur Verfügung gestellt und zur weiteren Aufarbeitung zweimal säulenchromatographisch an Kieselgel aufgereinigt (Laufmittel DE/PE 3:1).

Reaktion nicht beeinflusst hat. Genau wie im Präpolymer **P4**, für dessen Herstellung die beiden Monomere HEMA und MMA ebenfalls zu jeweils 50 Mol% eingesetzt wurden, wird für **P21** ein HEMA-Anteil von 56 Mol% ermittelt.

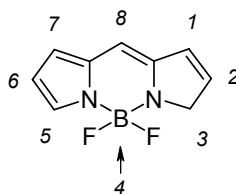
6.9.3 Auswahl des Fluoreszenzmarkers

Als Fluorophore sind kommerziell erhältliche Moleküle gut geeignet, die in der Peptidchemie Anwendung finden [175]. Diese Markermoleküle können unter Abspaltung reaktiver Abgangsgruppen mit einem primären Amin verknüpft werden (siehe Schema 6-37).



Schema 6-37: Verknüpfungsmöglichkeiten kommerziell erhältlicher Fluorophore mit einer Amin-Funktionalität: a) Isothiocyanate, b) Sulfo-2,3,4,5-tetrafluorbenzoesäureester, c) Sulfonylchloride, d) Succinimidester [175]

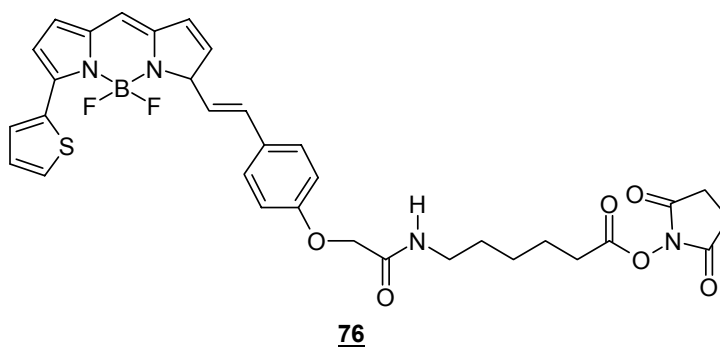
In der vorliegenden Arbeit wird ein BODIPY-Fluoreszenzmarker an die Polymer-Endgruppe angebunden. Diese Marker werden üblicherweise in der DNA-Sequenzierung eingesetzt und decken je nach Substitution den Emissions- bzw. Anregungswellenlängenbereich von ca. 500–ca. 650 nm ab [175].



Schema 6-38: Struktur des BODIPY-Grundgerüsts 4,4-Difluor-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacen

Die fluoreszierende Einheit ist aus einem 4,4-Difluor-4-bora-3a,4a-diaza-s-indazen-Grundgerüst aufgebaut (siehe Schema 6-38, Seite 113). Durch die Anbringung geeigneter Substituenten, die mit dem Grundgerüst in Konjugation treten können, ist es möglich, die fluoreszenz-spektroskopischen Eigenschaften in gewünschte Regionen des Spektrums zu verschieben.

In der vorliegenden Arbeit muss ein Fluorophor verwendet werden, dessen Anregungs- bzw. Emissionswellenlänge nicht in Bereichen liegt, in denen das verwendete Azobenzol zu einer Photoisomerisierung angeregt wird. Idealerweise sollte der zu verwendende Fluoreszenzmarker im Bereich der Wellenlänge eines He-Ne-Lasers ($\lambda = 635 \text{ nm}$) angeregt werden können. Die Wahl fiel auf den Fluoreszenzmarker BODIPY D-10000 **76** ($\lambda = 630$ bzw. 650 nm), der diese Kriterien erfüllt (siehe Abbildung 6-9, Seite 115). Über die Succinimidester-Abgangsgruppe kann **76** leicht mit einem primären Amin unter Knüpfung einer Amidbindung umgesetzt werden.



Schema 6-39: Struktur des ausgewählten Fluoreszenzmarkers BODIPY D-10000 **76**

In **76** bewirken der 2-Thiophenyl- und der 2-(4-Ethenylphenoxy)acetoxymid-Substituent die Verschiebung der Wellenlängen in spektrale Bereiche, die nicht vom Azobenzol belegt werden (siehe Abbildung 6-9). Zusätzlich ist ein Hexanoyl-Spacer eingebaut, um den Fluorophor von seiner Verknüpfungsstelle zu entkoppeln. Dadurch bleiben die spektroskopischen Eigenschaften auch nach der polymeranalogen Anbindung erhalten [175].

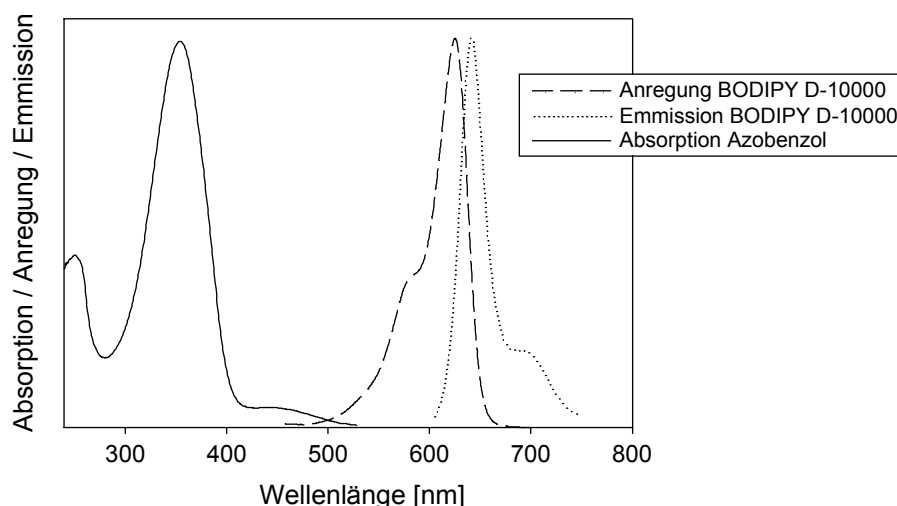


Abbildung 6-9: Spektren des Azobenzolchromophoren **32a** und des BODIPY D-10000-Fluoreszenzmarkers **76**

6.9.4 Fluoreszenzmarkierung des Poly(HEMA-co-MMA)-Präpolymers

Durch eine polymeranaloge Umsetzung mit BODIPY D-10000 **76** soll das zuvor hergestellte Poly(HEMA-co-MMA)-Präpolymer **P21** fluoreszenzmarkiert werden.

Um eine möglichst vollständige Umsetzung der Polymer-Endgruppen zu gewährleisten, wird ein leichter Fluorophor-Überschuss eingesetzt. Zur Aufarbeitung und Abtrennung der überschüssigen Fluorophore wird das Polymer gefällt. Dabei muss beachtet werden, dass **76** nur in polaren Lösungsmitteln wie beispielsweise DMF, DMSO oder Methanol gut löslich ist und abgetrennt werden kann [175], in denen das modifizierte Polymer **P22** jedoch nicht ausgefällt werden kann. **P22** konnte in Wasser gefällt werden, worin **76** relativ gut löslich ist.

Um die kovalente Anbindung von **76** nachzuweisen, wurde eine GPC-Analyse mit Fluoreszenz-Detektion durchgeführt¹⁵ (siehe Abbildung 6-10, Seite 116).

¹⁵ Die GPC-Messungen mit Fluoreszenz (FL)-Detektion wurden am Fraunhofer Institut für Zuverlässigkeit und Mikrointegration in Teltow durchgeführt.

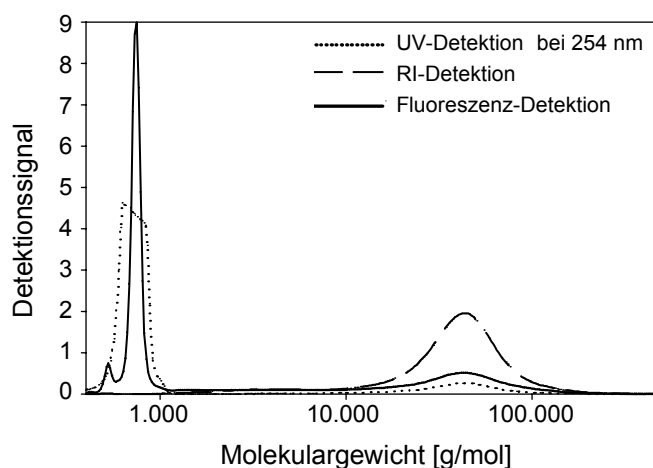


Abbildung 6-10: Im GPC-Chromatogramm des fluoreszenzmarkierten Poly(HEMA-co-MMA)-Präpolymers **P22** wird im niedermolekularen Bereich noch vorhandener Fluorophor **76** detektiert

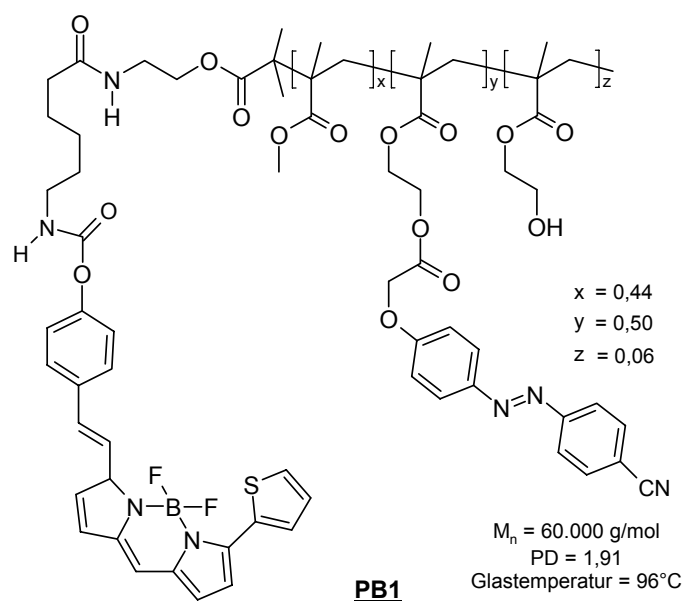
In Abbildung 6-10 ist durch das Fluoreszenz-Signal im hochmolekularen Bereich deutlich zu erkennen, dass **76** kovalent an die Endgruppe des Präpolymers angebunden werden konnte. Das GPC-Chromatogramm weist im niedermolekularen Bereich jedoch einen Anteil nicht abgetrennter Fluorophore **76** nach, die beim Ausfällen in Wasser mitgefällt wurden.

Um Ausbeuteverluste zu vermeiden, wird diese Verunreinigung von **P22** zu diesem Zeitpunkt der Synthese toleriert und versucht, die Fluorophore nach der anschließenden polymeranalogen Umsetzung mit dem Azobenzolchromophoren **33a** durch die Fällung des Endprodukts in einem geeigneten Lösungsmittel abzutrennen.

6.9.5 Umsetzung des fluoreszenzmarkierten Präpolymers mit Azobenzol

Zur Anbindung eines Azobenzolchromophoren soll das Präpolymer **P22** mit **33a** polymeranalog nach der CDI-Methode umgesetzt werden. Dabei ist eine größtmögliche Absättigung der Hydroxylgruppen der HEMA-Seitenketten gewünscht. Zu diesem Zweck wird ein zweifacher Überschuss an **33a** eingesetzt.

Auf diesen Weg wurde das Polymer **PB1** erhalten, in dem 91% der HEMA-Einheiten umgesetzt wurden (siehe Schema Schema 6-40, Seite 117).



Schema 6-40: Struktur des synthetisierten fluoreszenzmarkierten Poly(HEMA-co-MMA-co-CPAPAEMA) **PB1**

Im Gegensatz zu seinem Präpolymer **P22** ließ sich **PB1** gut in Methanol aus- bzw. umfällen. Dadurch konnten die niedermolekularen Verunreinigungen von **33a** bzw. **76**, die beide gut in Methanol löslich sind, einfach abgetrennt werden. Um diese Abtrennung belegen zu können, wurde eine GPC-Analyse mit zusätzlicher Fluoreszenz-Detektion durchgeführt¹⁶ (siehe Abbildung 6-11).

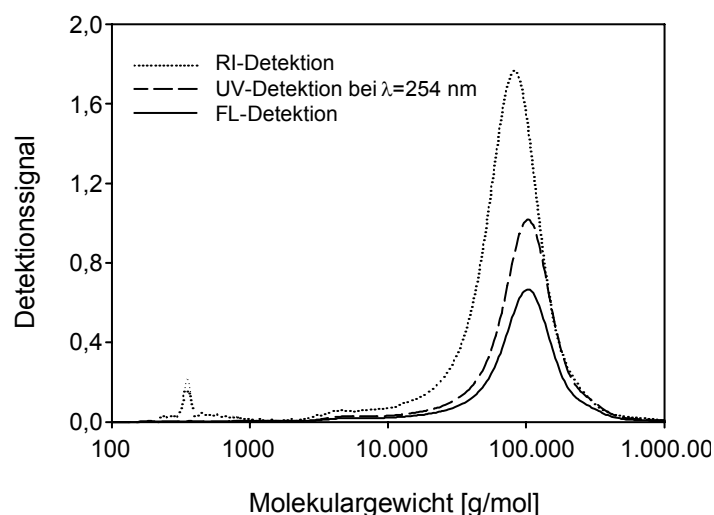


Abbildung 6-11: GPC-Analyse von **PB1** mittels Fluoreszenz-Detektion

In Abbildung 6-11 ist deutlich zu erkennen, dass **PB1** weder mit der Azobenzol-carbonsäure **33a** (siehe UV-Detektion) noch mit ungebundenem Fluorophor **76** (siehe

¹⁶ Die GPC-Messungen mit Fluoreszenz (FL)-Detektion wurden am Fraunhofer Institut für Zuverlässigkeit und Mikrointegration in Teltow durchgeführt. Als Lösungsmittel wurde THF verwendet.

FL-Detektion) verunreinigt ist (zum Vergleich siehe Abbildung 6-10, Seite 116). Weiterhin wird die erfolgreiche Azobenzol-Anbindung an das Präpolymer durch die UV-Detektion belegt.

Als Molekulargewicht wurde für **PB1** 60.000 g/mol ermittelt, die Polydispersität beträgt 1,91. Diese Werte weichen stark von denen des Präpolymers **P21** ($M_n=76.700$ g/mol, $PD=1,05$) ab. Der Grund dafür sind die auf unterschiedlichen Anlagen durchgeführten GPC-Messungen. **P21** wurde zudem in DMF vermessen, während **PB1** in THF charakterisiert wurde.

6.9.6 Zusammenfassung

Zur Fluoreszenz-Markierung eines azobenzolhaltigen Polymers wurden zwei verschiedenen Routen getestet und beurteilt. Der Fluorophor sollte dabei an die Endgruppe eines mittels ATRP hergestellten Präpolymers angebunden werden. So wird eine gleichmäßige Verteilung der Fluoreszenz mit genau einem Fluorophoren pro Polymerkette ermöglicht. Um den ausgewählten Fluoreszenzmarker kovalent anbinden zu können, muss die Polymer-Endgruppe eine primäre Amingruppe tragen, die über unterschiedliche Wege etabliert werden kann.

Es ist möglich, die Halogen-Funktionalisierung an der Endgruppe eines mittels ATRP hergestellten Polymers durch eine primäre Amingruppe zu ersetzen. Zu diesem Zweck ist für Polymethacrylate eine dreistufige Synthese notwendig, die sich als nicht praktikabel erwiesen hat. Es hat sich an einer Modellverbindung gezeigt, dass eine quantitative Substitution nicht erreicht werden kann. Zudem ist diese mehrstufige Synthese relativ aufwendig und wurde deswegen nicht weiter verfolgt.

In einer anderen Route kann das an der Polymer-Endgruppe benötigte Amin durch die Verwendung eines Initiators, der eine geschützte Amin-Funktionalität trägt, mittels ATRP an der Endgruppe etabliert werden. Nach dem Entschützen kann der Fluoreszenzmarker so in einem Schritt in das Polymer eingeführt werden, was durch die Fluoreszenz-Detektion in einer GPC-Untersuchung nachgewiesen wurde. Nachfolgend wird das modifizierte Präpolymer in einer polymeranalogen Reaktion mit geeigneten Azobenzolen umgesetzt. Diese Route unter Verwendung eines entsprechend ausgestatteten Initiators erlaubt die einfache Endgruppen-Funktionalisierung eines mittels ATRP hergestellten Polymers. In der vorliegenden Arbeit wurde so ein fluoreszenzmarkiertes, azobenzolhaltiges Polymer zur Verfügung gestellt, das in den

physikalischen Untersuchungen zur Plastifizierung bzw. Diffusion in azobenzolhaltigen Polymerfilmen eingesetzt werden soll.

7 Ergebnisse der physikalischen Untersuchungen

Die synthetisierten azobenzolhaltigen Polymere wurden im Rahmen verschiedener Kooperationen mit folgenden Partnern untersucht:

- Universität Bayreuth, Lehrstuhl für Experimentalphysik IV, Bayreuth
- Universität Potsdam, Institut für Physik / Physik weicher Materie, Potsdam
- Fraunhofer Institut für Angewandte Polymerforschung (IAP), Golm
- Sony International (Europe) GmbH, MSL, Stuttgart

7.1 Steckbriefe der Chromophore

Die eingesetzten Chromophore liegen für die physikalischen Untersuchungen kovalent an die entsprechenden Präpolymere angebunden vor. Die polymeranalogen Umsetzungen sind in Kapitel 6.8 (Seite 96) beschrieben. Alle untersuchten Polymere sind amorph: In den DSC-Untersuchungen wurden keine flüssigkristallinen Phasen gefunden. Für die dargestellten UV/Vis-Spektren wurde der jeweilige Azobenzolester **32a**, **32b** bzw. **53** verwendet.

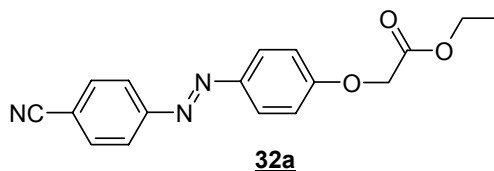
7.1.1 *Phenoxy-Azobenzol mit Cyanosubstitution*

Der Phenoxy-Azobenzolchromophor mit Cyanosubstitution **32a** (siehe Schema 7-1) wird in den Untersuchungen zur Abhängigkeit der OFG-Ausbildung vom

- Funktionalisierungsgrad (siehe Kapitel 7.2, Seite 123)
- dem Molekulargewicht (siehe Kapitel 7.3, Seite 132)
- sowie in Experimenten zum Nachweis der photoinduzierten Plastifizierung im azobenzolhaltigen Polymerfilm

eingesetzt.

Die geplanten Untersuchungen zur Abhängigkeit von der Polymerarchitektur und der Chromophorstruktur waren zum Zeitpunkt der Zusammenschrift der vorliegenden Arbeit noch nicht durchgeführt worden.



Schema 7-1: Struktur des Phenoxy-Azobenzolesters mit Cyanosubstitution **32a**

32a ist mit einer Cyanogruppe als Elektronenakzeptor versehen, so sich eine push-pull-Substitution ergibt, die es im Vergleich zu einem unsubstituierten Azobenzol erlaubt, eine größere Anzahl von Isomerisierungszyklen pro Zeiteinheit zu durchlaufen (siehe Kapitel 4.1, Seite 9).

Das Maximum des π - π^* -Übergangs liegt bei 356 nm (siehe Abbildung 7-1). Daraus folgt eine relativ geringe optische Dichte im Bereich der Schreiblaser-Wellenlänge von 488 nm.

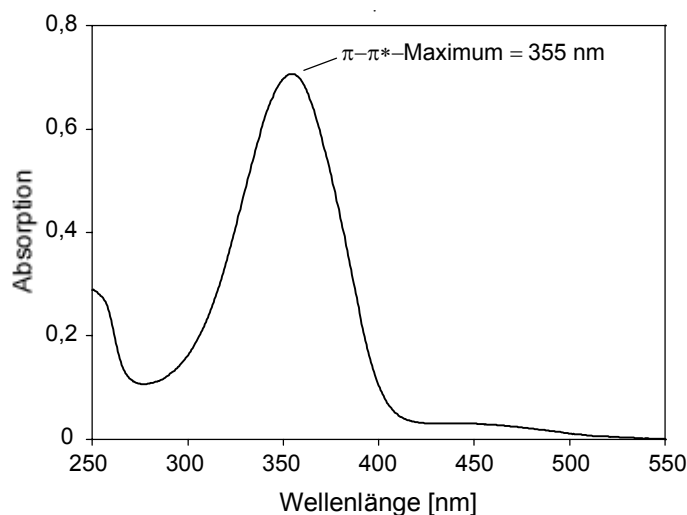
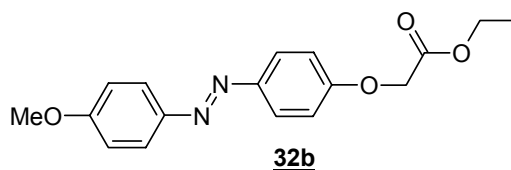


Abbildung 7-1: UV/Vis-Spektrum von **32a**

7.1.2 Phenoxy-Azobenzol mit Methoxysubstitution

Der Phenoxy-Azobenzolchromophor mit Methoxysubstitution **32a** (siehe Schema 7-2) sollte in Untersuchungen zur Abhängigkeit der OFG-Ausbildung von der Chromophorstruktur eingesetzt werden. Diese Experimente müssen noch durchgeführt werden.



Schema 7-2: Struktur des Phenoxy-Azobenzolchromophoren mit Methoxysubstitution **32b**

Durch die Ausstattung mit einer Methoxygruppe als Elektronendonator durchläuft dieser Chromophor weniger Isomerisierungszyklen pro Zeiteinheit als der analoge Chromophor mit Cyanosubstitution (siehe Kapitel 7.1.1, Seite 120).

Das UV/Vis-Spektrum von **32b** zeigt ein Maximum des π - π^* -Übergangs im Bereich von ca. 356 nm (siehe Abbildung 7-2). Es wird ebenfalls eine geringe optische Dichte im Bereich der Schreiblasers-Wellenlänge von 488 nm beobachtet.

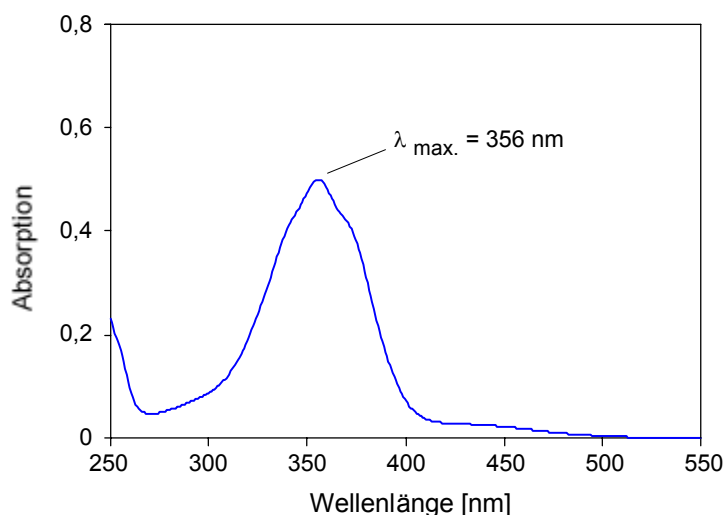
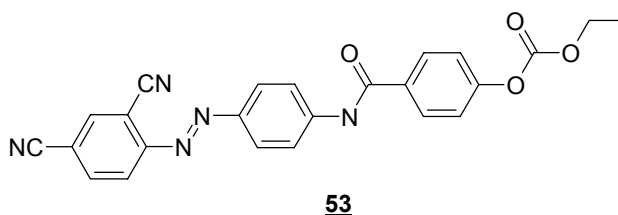


Abbildung 7-2: UV/Vis-Spektrum von **32b**

7.1.3 Amino-Azobenzolchromophor

Der Amino-Azobenzolchromophor **53** (siehe Schema 7-3) wird in Untersuchungen zur PF-Ausrichtung an photoreorientierten PAP-Schichten eingesetzt (siehe Kapitel 7.5, Seite 148). Geplant waren ebenfalls Experimente zum Einfluss der Chromophorstruktur auf die OFG-Ausbildung. Diese Untersuchungen sind noch nicht durchgeführt worden.



Schema 7-3: Struktur des PAP-Chromophors **53**

Durch die zweifache Cyanosubstitution in para- und ortho-Position verfügt **53** über zwei Elektronenakzeptoren. In Verbindung mit der Stickstoffbrücke als Elektronendonator wird der Chromophor nach RAU in die Klasse der Pseudostilbene eingeordnet (siehe Kapitel 4.1, Seite 9). Daraus folgt eine kurze Lebensdauer des cis-Isomeren unter

Bestrahlung mit Licht einer geeigneten Wellenlänge. Somit können in einem bestimmten Zeitraum besonders viele trans-cis-trans-Isomerisierungszyklen durchlaufen werden.

Das Maximum des π - π^* -Übergangs liegt bei ca. 402 nm. Da in den durchgeführten Untersuchungen eine Laserdiode mit einer Wellenlänge von 405 nm verwendet wurde, wird eine maximale Absorption ermöglicht.

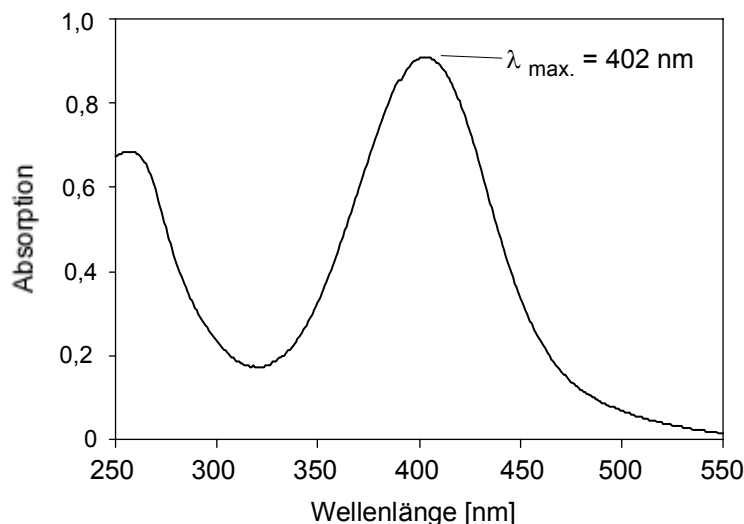
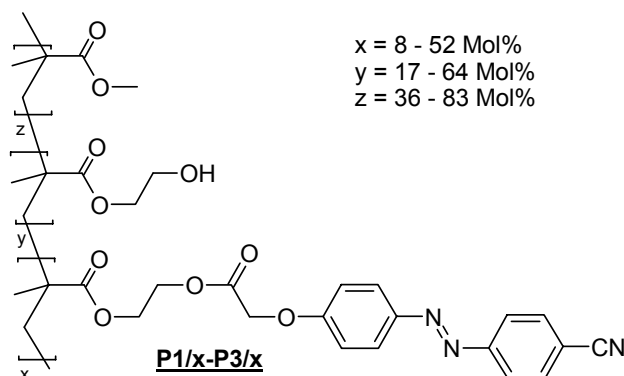


Abbildung 7-3: UV/Vis-Spektrum des PAP-Chromophoren **53**

7.2 Abhängigkeit vom Funktionalisierungsgrad

7.2.1 Poly(HEMA-co-MMA-co-CPAPAEMA)e

Die in Kapitel 6.8.2 (Seite 100) vorgestellten Poly(HEMA-co-MMA-co-CPAPAEMA)e **P1/x-P3/x** (siehe Schema 7-4) wurden von Dr. Marco Huber an der Universität Bayreuth im Hinblick auf die Abhängigkeit der OFG-Ausbildung vom Azobenzolgehalt untersucht.



Schema 7-4: Struktur der untersuchten Poly(HEMA-co-MMA-co-CPAPAEMA)e **P1/x-P3/x**

Die Azobenzol-Funktionalisierungsgrade der untersuchten Polymerreihen variierten zwischen ca. 8-ca. 52 Mol% (siehe Tabelle 6-8, Seite 101). Die Schreibzeit betrug 400 sec bei einer orthogonalen Geometrie der Schreibstrahlen ($\pm 45^\circ$).

Von den Polymerserien **P1/x** und **P3/x** standen nur jeweils zwei Proben zur Verfügung. Dabei wurde für den jeweils höheren Azobenzolgehalt auch die größere Modulationstiefe ermittelt (siehe Tabelle 7-1 und Abbildung 7-4, Seite 125). Dieser Befund ist durchaus nicht unerwartet. Es ist naheliegend, dass die OFG-Ausbildung, die auf der Photoisomerisierung des Azobenzols beruht, mit zunehmenden Funktionalisierungsgraden an Azobenzol ausgeprägter ist (siehe Kapitel 4.3.5, Seite 32). Für eine klare Aussage zur Abhängigkeit der OFG-Ausbildung vom Funktionalisierungsgrad genügt es jedoch nicht, nur zwei Proben miteinander zu vergleichen. Es ist notwendig, eine Polymerreihe mit mehreren Proben, die einen möglichst breiten Funktionalisierungsbereich abdecken, zu untersuchen. Somit kann aus **P1/x** und **P3/x** nur die Tendenz abgeschätzt werden, dass eine höhere Azobenzol-Funktionalisierung auch ein größeres OFG liefert.

Aussagekräftiger ist die Polymerreihe **P2/x**, die einen Azobenzol-Funktionalisierungsgrad von 20-40 Mol% abdeckt. Es gelang, in alle vier Proben von **P2/x** OFGs einzuschreiben.

Tabelle 7-1: Erzeugte Modulationstiefen in den Polymerserien **P1/x**, **P2/x** und **P3/x**

Probe	Azobenzolgehalt [Mol%]	Modulationstiefe [nm]
P1/1	7,8	16
P1/2	13,7	25
P2/1	20,3	26
P2/2	30,8	84
P2/3	34,6	155
P2/4	39,8	124
P3/1	40,7	84
P3/2	51,5	118

Die Polymerreihe **P2/x** kann als Verbindungsglied zwischen **P1/x** und **P3/x** aufgefasst werden, da die Azobenzolgehalte den Bereich zwischen den letztgenannten Serien abdecken. Daraus folgt eine Abdeckung des Funktionalisierungsbereiches von

ca. 8-ca. 52 Mol% durch die betrachteten Polymerserien. Dabei ist auffällig, dass ab einem Funktionalisierungsgrad von ca. 30 Mol% ein starker Anstieg der Modulationstiefe beobachtet wird. Möglicherweise ist für eine effektive OFG-Ausbildung ein Mindestgehalt an Azobenzol notwendig. Die Proben **P1/1**, **P1/2** und **P2/1** mit geringen Anteilen an Azobenzol bilden relativ schwach ausgebildete OFGs mit niedrigen Modulationstiefen aus, die von der ca. 31%-igen Azobenzol-Funktionalisierung in **P2/2** um den Faktor 3 bzw. 5 übertroffen wird (siehe Tabelle 7-1, Seite 124). Dieses Ergebnis stimmt mit den Untersuchungen von ANDRUZZI et al. überein, die für die Ausbildung von ausgeprägten OFGs einen Mindest-Azobenzolgehalt von ca. 30% postulierten [31] (siehe Kapitel 4.3.5, Seite 32). ANDRUZZI ermittelte außerdem einen optimalen Azobenzolgehalt von ca. 75-80%, für noch höhere Funktionalisierungen wurde ein Absinken der Modulationstiefen beobachtet [31].

In der vorliegenden Untersuchung wird in der Polymerreihe **P2/x** ein ähnliches Verhalten gefunden. Die Probe **P2/3** mit einem ca. 35%-igen Azobenzolgehalt bildet mit 155 nm das höchste OFG aus, eine höhere Funktionalisierung mit Azobenzol in **P2/4** (ca. 40 Mol%) ergibt ein niedrigeres OFG mit 124 nm.

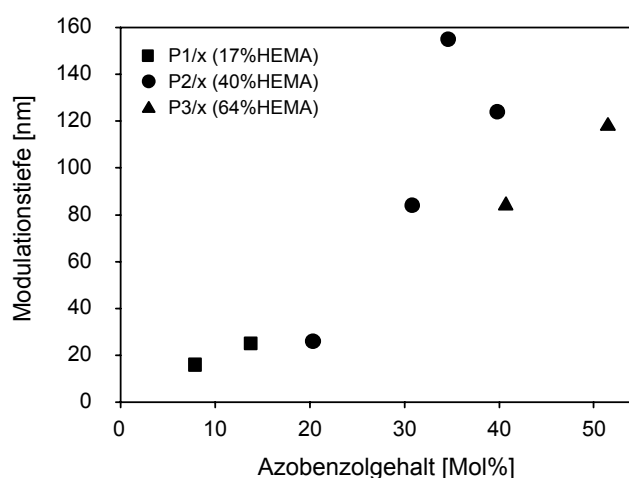


Abbildung 7-4: Modulationstiefen der an der Universität Bayreuth vermessenen Poly(HEMA-co-MMA-co-CPAPAEMA)e **P1/x-P3/x**

Das gefundene Maximum der Probe **P2/3** weist einen optimalen Azobenzolgehalt für ca. 35 Mol% aus und könnte darauf hindeuten, dass die Chromophore für eine maximale OFG-Ausbildung eine gewisse Bewegungsfreiheit benötigen, um effektive Diffusion der Polymerketten zu ermöglichen (siehe Abbildung 7-4). Liegen die Azobenzol-Seitenketten zu dicht gedrängt nebeneinander vor, ist eine effektive OFG-Ausbildung nicht möglich. Dies scheint in **P2/4**, das über einen Azobenzolgehalt von 40 Mol% verfügt und dessen Modulationstiefe gegenüber **P2/3** abfällt, der Fall zu sein. Möglicherweise wird

eine effektive Photoisomerisierung in **P2/4** durch eine Aggregation der Chromophore auf Grund von π - π -Wechselwirkungen eingeschränkt. Auf dem ersten Blick erscheint es überraschend, dass der optimale Azobenzolgehalt in **P2/x** mit 35 Mol% relativ gering ist. Es ist jedoch zu beachten, dass die Comonomer-Einheit MMA nur einen kleinen Methylrest in die Seitenkette einbringt, wodurch ermöglicht wird, dass sich die Azobenzol-Einheiten bei einem 40%-igen Funktionalisierungsgrad möglicherweise schon sehr nahe kommen und π - π -Wechselwirkungen eingehen können.

Dies ist ein möglicher Erklärungsansatz dafür, warum ANDRUZZI, der als Comonomer Menthylmethacrylat verwendete, in seinen Untersuchungen einen optimalen Azobenzolgehalt erst bei ca. 75-80 %-igen Funktionalisierung ermittelte [31]. Der Menthylrest in den Untersuchungen von ANDRUZZI ist deutlich größer als der Methylrest des Comonomers MMA in **P2/x**. Folglich sind die Azobenzole durch den Menthylrest besser vor möglichen Aggregationen abgeschirmt.

Welchen Einfluss die nicht umgesetzten Hydroxylgruppen in den Seitenketten auf die OFG-Ausbildung nehmen, ist ungeklärt. Möglicherweise behindern diese polaren Funktionalitäten einen effektiven photoinduzierten Massetransport, beispielsweise durch die Ausbildung von Wasserstoffbrücken-Bindungen. Diese Annahme wird durch einen Vergleich der Proben **P2/4** (Modulationstiefe 124 nm) und **P3/1** (84 nm), die beide mit ca. 40 Mol% Azobenzol funktionalisiert sind, unterstrichen. Während in **P2/4** alle HEMA-Monomereinheiten durch eine polymeranaloge Umsetzung mit Azobenzol umgesetzt wurden, verfügt **P3/1** noch über ca. 23 Mol% freie Hydroxylgruppen und bildet eine kleinere Oberflächenmodulation als **P2/4** aus.

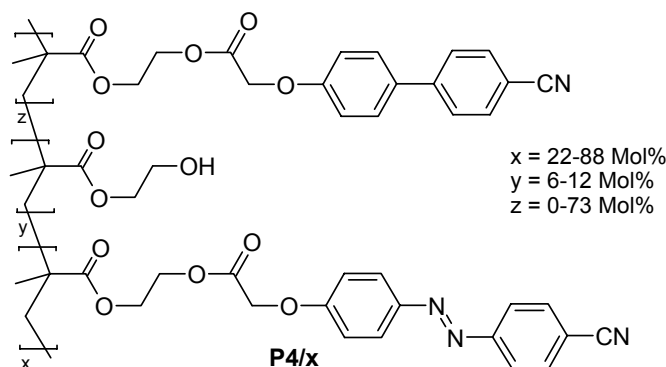
Um den Einfluss der freien Hydroxylgruppen auszuschließen und einen besseren Einblick in die OFG-Ausbildung zu erhalten, wurde eine weitere Polymerreihe **P4/x** synthetisiert (siehe Kapitel 6.8.2, Seite 100). In **P4/x** wurde der Anteil der freien Hydroxylgruppen mit ca. 10 Mol% ungefähr konstant gehalten.

7.2.2 *Poly(HEMA-co-CPAPAEMA-co-CBAEMA)e*

Am Fraunhofer Institut für Angewandte Polymerforschung wurde die Polymerreihe **P4/x** (siehe Tabelle 6-8, Seite 100) von der Arbeitsgruppe Stumpe im Hinblick auf die

- die Orientierung im Polymerfilm
- Beugungseffizienzen
- und die OFG-Ausbildung

in Abhängigkeit vom Azobenzolgehalt, der zwischen 22-88 Mol% variierte, untersucht. Die überschüssigen Hydroxylgruppen des Poly(HEMA)s waren bis ca. 90 Mol% mit einer Biphenyleinheit abgesättigt (siehe Schema 7-5). Das Material ohne Azobenzolanteil **P4/6**, wurde nicht untersucht. Die experimentellen Einzelheiten sind in Kapitel 9.11.2, (Seite 199) beschrieben.



Schema 7-5: Struktur der Polymerreihe Poly(HEMA-co-CPAPEMA-co-CBAEMA) **P4/x**

In Vorexperimenten wurde die Orientierung von **P4/x** im Polymerfilm mittels Dichroismusmessungen untersucht, um die Photoreorientierbarkeit der an den Seitenketten angebundenen Azobenzol-Einheiten beurteilen zu können (siehe Kapitel 4.1.1, Seite 12) [176]. So ist es möglich, Erkenntnisse über die Bildung der Orientierungs- bzw. Volumengittergitter zu erhalten, die entstehen, bevor die OFG-Ausbildung startet (siehe Kapitel 4.3.1, Seite 25).

Für die untersuchte Polymerreihe **P4/x** wurden relativ geringe Dichroismuswerte ermittelt [177], die mit steigendem Azobenzolgehalt immer weiter abfallen (siehe Tabelle 7-2, Seite 129 und Abbildung 7-5, Seite 131). Dieses Ergebnis zeigt, dass die Azobenzole für eine effektive Photoreorientierung in **P4/x** im Film eine gewisse Bewegungsfreiheit benötigen. Zu dicht nebeneinander liegende Azobenzole scheinen sich bei der Ausrichtung in eine Vorzugsrichtung gegenseitig zu stören. Eine Erhöhung des Azobenzolgehaltes im Polymer führt deshalb zu einer schlechteren Ausrichtung der Chromophore. Möglicherweise aggregieren die Azobenzole dabei über π - π -Wechselwirkungen miteinander, was eine effektive Photoisomerisierung bzw. Reorientierung behindert. Da nur Azobenzole miteinander aggregieren können, nicht aber Azobenzole mit Biphenylen, ist mit der Kombination „wenig Azobenzol und viel Biphenyl“ in **P4/x** die beste Orientierung möglich, weil der Abstand von benachbarten Azobenzolen statistisch betrachtet am größten sein sollte.

Ein weiterer Erklärungsansatz für mit steigenden Azobenzolgehalten sinkende Dichroismus-Werte beruht darauf, dass zu dicht nebeneinander vorliegende Azobenzole eine aufgebaute Orientierung gegenseitig durch Isomerisierungsvorgänge möglicherweise wieder zerstören.

Geringe Dichroismuswerte belegen jedoch auch, dass die zu Beginn des Bestrahlungsvorgangs bei der OFG-Erzeugung entstehenden Orientierungsgitter schwach sind, und die OFG-Ausbildung deshalb bereits relativ schnell nach dem Start des Experiments beginnen sollte [178]. Um einen besseren Einblick in die gefundene Abhängigkeit zu bekommen, sind weiterführende Messungen notwendig. Von besonderem Interesse sind dabei vergleichende Untersuchungen, in denen eine Aggregation der Chromophore durch das Anbringen von bestimmten Substituenten an den Phenylringen zurückgedrängt wird. Die OFG-Ausbildung ist in der untersuchten Polymerreihe **P4/x** ebenfalls vom Azobenzolgehalt abhängig. Im Gegensatz zu den Dichroismus-Messungen wird jedoch keine lineare Abhängigkeit vom Azobenzolgehalt gefunden. Die ermittelten Oberflächenmodulationen steigen bis zu einem Funktionalisierungsgrad von 76% in der Probe **P4/2** an, hier liegt das Maximum der Modulationstiefe (278 nm). Der höhere Azobenzolgehalt von ca. 88 Mol% in **P4/3** liefert eine niedrigere Oberflächenmodulation. Diese Ergebnisse werden durch die ermittelten Beugungseffizienzen bestätigt (siehe Tabelle 7-2, Seite 129 und Abbildung 7-5, Seite 131).

Die Resultate der Dichroismus-Messungen und der OFG-Experimente sind nur bedingt miteinander vergleichbar. Die Orientierung im Polymerfilm zur Bestimmung des Dichroismus ist ein gut verstandener Prozess, bei dem sich ein Volumengitter auf lokaler Ebene ausbildet, während für die OFG-Ausbildung ein photoinduzierter Massefluss über relativ große Distanzen stattfindet. Der Mechanismus ist bisher nur unzureichend aufgeklärt (siehe Kapitel 4.3.2, Seite 27), was eine Beurteilung der gefundenen Ergebnisse erschwert. Es ist jedoch erwiesen, dass eine OFG-Ausbildung nur mit azobenzolhaltige Materialien möglich und der beobachtete Materialtransport auf den trans-cis-trans-Isomerisierungszyklen des Azobenzols beruht (siehe Kapitel 4.3, Seite 24).

Für eine effektive OFG-Ausbildung ist möglicherweise – wie bereits für die Polymerreihen **P1/x-P3/x** festgestellt wurde - ein Mindest-Azobenzolgehalt notwendig, um durch die durch trans-cis-trans-Isomerisierungszyklen einen effektive Massetransport zu erzeugen. In der untersuchten Polymerreihe **P4/x** wird für die Probe **P4/5** mit dem geringsten Azobenzolgehalt von 22% nur eine geringe Modulationstiefe von 22 nm

gefunden, während eine 40%-ige Azobenzol-Funktionalisierung in **P4/4** mit einer Modulationstiefe von 133 nm ein um den Faktor 6 besser ausgeprägtes OFG liefert. Da für den Bereich einer 25-35%-igen Azobenzol-Funktionalisierung keine Proben vorlagen, ist es schwierig, hier eine eindeutige Aussage zu treffen. Es ist jedoch zu erwarten, dass – ähnlich zu den Beobachtungen für die Polymerreihen **P1/x-P3/x** – die Modulationstiefen ab einer ca. 30%-igen Funktionalisierung signifikant ansteigen.

Tabelle 7-2: Eigenschaften der Polymerreihe **P4/x**

Probe	Azobenzol- gehalt [Mol%]	Biphenyl- gehalt [Mol%]	max. induzierter Dichroismus	Beugungs- effizienz [%]	Modulations- tiefe [nm]
P4/1	88	0	0,10	0,10277	227
P4/2	76	15	0,12	0,15380	278
P4/3	61	33	0,13	0,11594	139
P4/4	40	51	0,14	0,05027	133
P4/5	22	73	0,16	0,00264	22

In der Polymerreihe **P4/x** wird im Hinblick auf die ermittelten Modulationstiefen ein ähnlicher Verlauf wie in der Polymerreihe **P2/x** mit einem für die OFG-Ausbildung optimalen Azobenzolgehalt gefunden (siehe Kapitel 7.2.1, Seite 123). Allerdings unterscheiden sich die ermittelten optimalen Azobenzolgehalte erheblich. Während in der **P2/x**-Reihe ein Maximum der Modulationstiefe für ca. 35 Mol% Azobenzol ermittelt wurde, liegt der optimale Azobenzolgehalt in **P4/x** deutlich höher bei ca. 76%. Daraus kann möglicherweise abgeleitet werden, dass ein optimaler Azobenzolgehalt in einer (Co)polymerreihe, in der eine Variation des Azobenzolgehalts vorgenommen wird, stark vom jeweiligen Comonomer abhängig ist.

MENZEL et al. beschrieben die Aggregatbildung in LB-Filmen azobenzolhaltiger Homo- und Copolyglutamate. In dem Homopolymer wurde eine Aggregatbildung durch π - π -Wechselwirkungen von 37% zwischen den Azobenzolen in den Seitenketten ermittelt, so dass eine effektive Photoisomerisierung stark eingeschränkt ist. Es gelang jedoch, durch den gezielten Einbau von sterisch dem Azobenzol gleichenden Phenylbenzoaten in die Seitenkette die Aggregatbildung stark zurückzudrängen, was mit einem Verdünnungseffekt durch die Phenylbenzoate begründet wurde [179]. Bei einem 73%-igen Azobenzolgehalt lagen nur noch 8% der Azobenzole aggregiert vor, während

bei einer noch stärkere Verdünnung für einen 20%-igen Azobenzolgehalt keine Aggregatbildung mehr beobachtet wurde [179].

In der im Hinblick auf die OFG-Ausbildung untersuchten Polymerreihe **P4/x** wurden neben den Azobenzol- auch Biphenyl-Einheiten in die Seitenketten eingebaut. Das effektivste OFG wird aus der Probe **P4/2** mit einem 76%-igen Azobenzolgehalt (bei einem 12%-igen Anteil Biphenyl) gebildet. Möglicherweise tritt der von MENZEL et al. beschriebene Verdünnungseffekt auch beim Prozess der OFG-Ausbildung auf. So wird eine Aggregatbildung der Azobenzole stark zurückdrängt und eine gute Photoisomerisierung der Chromophore und damit ein effektiver photoinduzierter Materialtransport in **P4/2** ermöglicht. In den Proben mit geringeren Azobenzolgehalten als 76% (aber dafür höheren Biphenylgehalten) ist eine Aggregation möglicherweise noch weiter zurückgedrängt oder ganz unterdrückt. Die im Vergleich zu **P4/2** verringerte Aggregation der Azobenzole kann jedoch möglicherweise nicht den Effekt kompensieren, den die größere Anzahl isomerisierbarer Moleküle in **P4/2** auf die OFG-Ausbildung nimmt. Mit dem beschriebenen Ansatz lässt sich ebenfalls die niedrigere Modulationstiefe der Probe **P4/1** erklären. In diesem Material liegt mit 88% der höchste Azobenzolgehalt vor. Allerdings sind in die Seitenketten keine Biphenyl-Einheiten eingebaut, so dass eine Aggregation der Azobenzole nicht zurückgedrängt werden kann. Möglicherweise liegt deswegen ein relativ hoher Anteil der Azobenzole aggregiert vor, so dass die Anzahl der effektiv zur OFG-Ausbildung beitragenden Chromophore niedriger ist als in **P4/2**. Der ermittelte optimale Azobenzolgehalt von ca. 76% gleicht den Beobachtungen von ANDRUZZI et al., die einen optimalen Azobenzolgehalt für eine ca. 75-80%-ige Funktionalisierung ermittelten und als Comonomer Menthylmethacrylat verwendeten [31].

Wie bereits erwähnt, ist es unter Umständen möglich, die optimalen Azobenzolgehalte in **P2/x** und **P4/x** von ca. 35% bzw. ca. 76% mit den Strukturen der Comonomere zu erklären. Dabei ist es möglicherweise von Bedeutung, wie diese die vermutete Tendenz der Azobenzole, Aggregate auszubilden, unterdrücken können. Je größer der Seitenkettenrest des als „Verdünner“ fungierenden Comonomers ist, desto besser können die vermuteten Aggregationen der Chromophore bei höheren Azobenzolgehalten zurückgedrängt oder ganz unterdrückt werden. Die Biphenyle in **P4/x** liegen in der Umgebung der Azobenzole und können so Aggregationseffekte beeinflussen, während der Methylrest des Comonomers MMA– wie bereits in Kapitel 7.2.1 (Seite 123) diskutiert – möglicherweise zu klein ist, um die Aggregatbildung der Azobenzole in **P2/4** bei einer

40%-igen Funktionalisierung noch entscheidend abschirmen zu können. Der kleine Methylrest kann praktisch dem Polymerrückgrat zugeordnet werden, über das die Azobenzolseitenketten deutlich hinaus ragen und so gut miteinander in Wechselwirkung treten können.

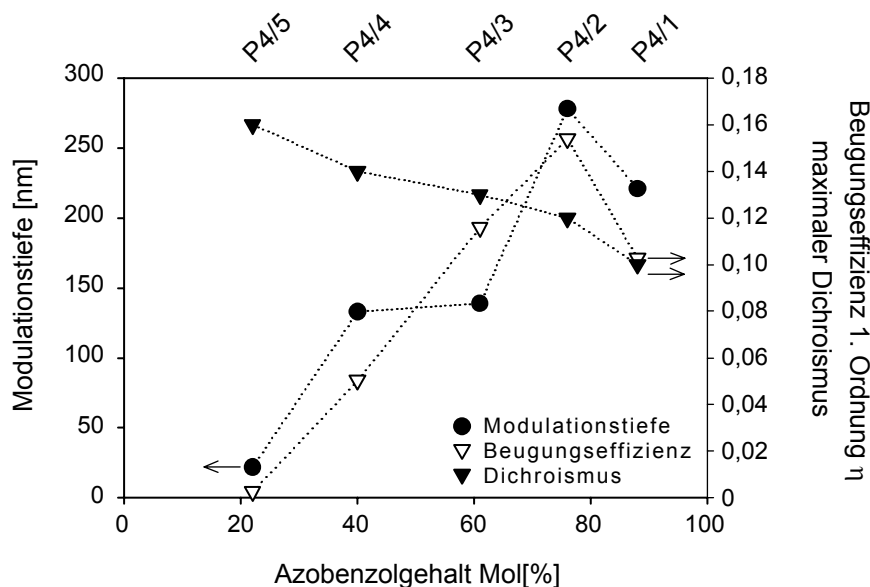


Abbildung 7-5: Modulationstiefen, Beugungseffizienzen und Dichroismuswerte der in Golm untersuchten Polymerreihe P4/x

7.2.3 Zusammenfassung

In beiden untersuchten Polymerreihen wird eine Abhängigkeit von der Azobenzol-Funktionalisierung gefunden. Dabei wird deutlich, dass für eine effektive OFG-Ausbildung ein Mindest-Funktionalisierungsgrad nötig ist, der bei einem 30%-iger Azobenzolgehalt zu liegen scheint. Es konnte gezeigt werden, dass die effektivste OFG-Ausbildung bei einem optimalen Azobenzolgehalt stattfindet, der nicht der höchsten Azobenzol-Funktionalisierung entspricht. Möglicherweise gehen die Azobenzol-Einheiten in den Polymerseitenketten untereinander π - π -Wechselwirkungen ein und bilden dadurch Aggregate aus, wodurch eine die Photoisomerisierung und damit auch der photoinduzierte Massetransport zur OFG-Ausbildung eingeschränkt wird. Durch den Einbau von nicht photochromen Einheiten als Verdünner in die Copolymere erscheint es möglich, diese Aggregationen zurückzudrängen. Je größer bzw. voluminöser diese Comonomere sind, desto besser kann möglicherweise eine Aggregation eingeschränkt bzw. unterdrückt werden.

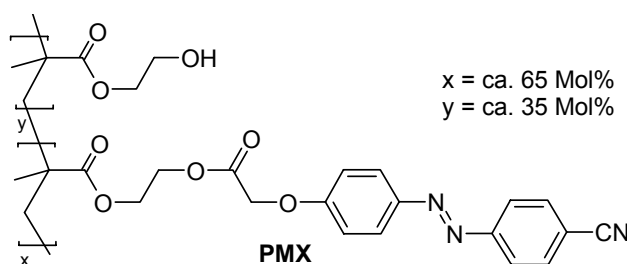
Die Hydroxylgruppen der nicht umgesetzten HEMA-Gruppen scheinen ebenfalls einen Einfluss auf die OFG-Ausbildung auszuüben. Diese polaren Funktionalitäten können

beispielsweise Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden und so möglicherweise den photoinduzierten Materialtransport einschränken, was durch den Vergleich von zwei Proben mit gleichen Azobenzolgehalten, jedoch unterschiedlichen HEMA-Gehalten unterstrichen wurde.

7.3 Abhängigkeit vom Molekulargewicht

Anhand der in Kapitel 6.8.1 (Seite 98) vorgestellten Poly(HEMA-co-CPAPAEMA)e der Polymerreihe **PMX** mit einem konstanten Azobenzolgehalt von ca. 65% wurde die Abhängigkeit der OFG-Ausbildung vom Molekulargewicht untersucht. Die Molekulargewichte variierten im Bereich von ca. 5.200-178.000 g/mol. Die Untersuchung wurde in Zusammenarbeit mit Dr. Marco Huber an der Universität Bayreuth durchgeführt.

Der experimentellen Einzelheiten sind in Kapitel 9.11.1 (Seite 199) beschrieben, der holographische Aufbau ist in Kapitel 4.3.1 (Seite 25) vorgestellt. Die Schreibzeit betrug in allen Fällen 300 sec, wobei eine parallele p/p-Geometrie der Schreibstrahlen gewählt wurde.



Schema 7-6: Struktur der untersuchten Poly(HEMA-co-CPAPAEMA)e **PMX**

In dieser Untersuchung wurde eine Abhängigkeit vom Molekulargewicht erwartet. Kurzkettige Polymere sollten besser ausgeprägte Oberflächenmodulationen ausbilden als längere Polymerketten, in denen Verschlaufungen die Beweglichkeit der Polymerketten einschränken. Erwartet wurde ein deutlicher Abfall der Modulationstiefen mit steigendem Molekulargewicht bis zu einem bestimmten Molekulargewicht, das auf Grund zu großer Verschlaufungen keine OFG-Ausbildung mehr ermöglicht.

Es konnten in alle vermessenen Proben **PMX** OFGs eingeschrieben werden. Die gefundenen Modulationstiefen bewegen sich im Bereich zwischen 30 und 64 nm (siehe Tabelle 7-3, Seite 133 und Abbildung 7-6, Seite 134). Erwartungsgemäß liefert die Probe **PM1** mit dem geringsten Molekulargewicht ($M_n = \text{ca. } 5.200 \text{ g/mol}$) die größte Modulationstiefe von $>64 \text{ nm}^{17}$. Für die folgenden Proben wird der erwartete Abfall der

Modulationstiefen gefunden, die Messwerte sind jedoch relativ weit gestreut, so dass eine eindeutige Interpretation schwierig ist. Beispielsweise wurden für die Proben **PM2** und **PM3** (8.500 und 9.500 g/mol) Modulationstiefen von 42 und 53 nm ermittelt, die trotz der geringen Molekulargewichtsdifferenz stark voneinander abweichen. Die geringste Oberflächenmodulation wird nicht für das höchste Molekulargewicht (M_n =ca. 178.000 g/mol, 50 nm), sondern für ein Molekulargewicht von ca. 140.500 g/mol gefunden (30 nm).

Für eindeutige Aussagen zur Abhängigkeit der OFG-Ausbildung vom Molekulargewicht weisen die ermittelten Messwerte eine zu große Streuung auf, es ist jedoch der Trend einer Modulationstiefen-Abnahme mit zunehmendem Molekulargewicht zu erkennen (siehe Tabelle 7-3 und Abbildung 7-6, Seite 134).

Tabelle 7-3: Modulationstiefen der untersuchten Poly(HEMA-co-CPAPAEMA)e **PMX**

Probe	Molekulargewicht M_n [g/mol]	Modulationstiefe [nm]
PM1	5.200	>64 ¹⁷
PM2	8.500	42
PM3	9.500	53
PM4	32.100	58
PM5	48.700	55
PM6	51.800	60
PM7	63.500	50
PM8	64.500	56
PM9	66.800	46
PM10	86.000	35
PM11	140.500	30
PM12	145.500	32
PM13	178.000	50

Vergleiche mit der Literatur können nur bedingt gezogen werden, da keine systematischen Untersuchungen zur Abhängigkeit vom Molekulargewicht in einer vergleichbaren Polymerreihe bekannt sind. BARRETT et al. vermischten ein

¹⁷ Die Schreibzeit bei PM1 war kürzer als bei den anderen Proben (ca. 260 sec).

azobenzolhaltiges Seitenkettenpolymer **3** (mit einem Molekulargewicht von ca. 11.700 g/mol, siehe Schema 4-6, Seite 16) mit Poly(MMA) verschiedener Molekulargewichte (4.000-100.000 g/mol) zu gleichen Gewichtsanteilen und stellten fest, dass die Einmischung von Poly(MMA) der Molmasse >25.000 g/mol keine Ausbildung von OFGs mehr ermöglicht, obwohl die Verschlaufungsgrenze von Poly(MMA) bei 40.000 g/mol¹⁸ liegt [18, 26]. Daraus wurde von BARRETT et al. abgeleitet, dass das Einmischen eines Polymers, dessen Molekulargewicht über dem des azobenzolhaltigen Polymers liegt, der photoinduzierten Massetransport stark einschränkt bzw. (in diesem Fall bei Molekulargewichten von 11.700 g/mol für **3** und 25.000 g/mol für PMMA) ganz unterdrückt wird.

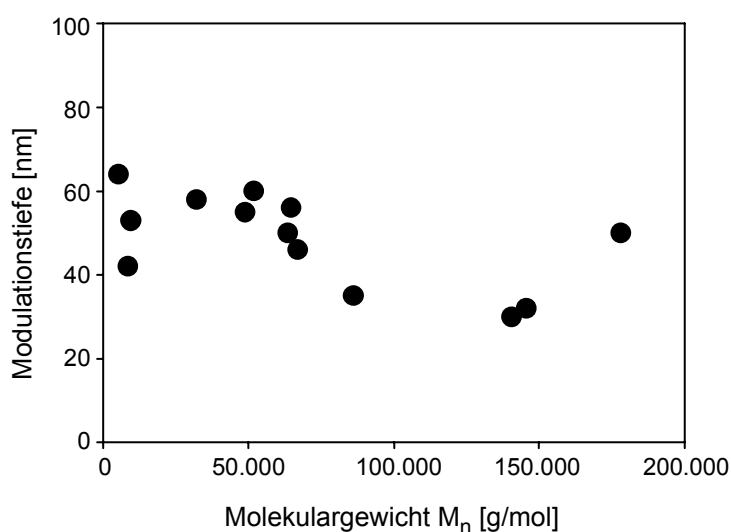


Abbildung 7-6: Auftragung von Modulationstiefen über dem Molekulargewicht M_n von **PMX**

Ein Molekulargewicht, ab dem keine OFGs mehr eingeschrieben werden können, wurde in der vorliegenden Untersuchung nicht gefunden. Zudem ist auffällig, dass die ermittelte Bandbreite der Modulationstiefen von 30 bis 64 nm in Anbetracht des großen Molekulargewichtsbereich von ca. 5.200 bis ca. 178.000 g/mol relativ gering ist. Als Folge dessen fallen experimentelle Fehler stark ins Gewicht, die bei höheren Modulationstiefen an Einfluss verlieren würden. In Kapitel 4.3.4 (Seite 30) ist beschrieben, dass die Effizienz der OFG-Ausbildung von der verwendeten Schreibgeometrie abhängig ist. Die im vorliegenden Experiment verwendete p/p-Schreibgeometrie ist nicht die effektivste für

¹⁸ Die Verschlaufungsgrenze für PMMA wurde in Schmelzfluss-Untersuchungen ermittelt [180]. L.H. Sperling: *Physical Polymer Science*, John Wiley New York (1986)

eine maximale OFG-Ausbildung. Die orthogonale $+45/-45^\circ$ -Geometrie ist effektiver als die verwendete parallele p/p-Geometrie [16].

Weiterhin zeigen die aufgenommenen holographischen Wachstumskurven (HWKs) der Polymerreihe **PMX** nach einer Schreinzeit von 300 sec noch keine Sättigung, (siehe Abbildung 7-7). Die drei ausgewählten HWKs weisen unterschiedliche Steigungen auf, woraus zumindest hervorgeht, dass in Proben mit geringeren Molekulargewichten schneller OFGs eingeschrieben werden können. Außerdem führen längere Schreibzeiten auf Grund der nicht erreichten Sättigung möglicherweise zu größeren Modulationstiefen. Dies kann jedoch nur in weiterführenden Experimenten überprüft werden. Folglich sollten durch die Verwendung einer effektiveren Schreibgeometrie und einer längeren Schreibzeit besser ausgeprägte OFGs erhalten werden können, was eine bessere Beurteilung der Abhängigkeit vom Molekulargewicht ermöglichen würde, da der experimentelle Fehler so minimiert werden kann.

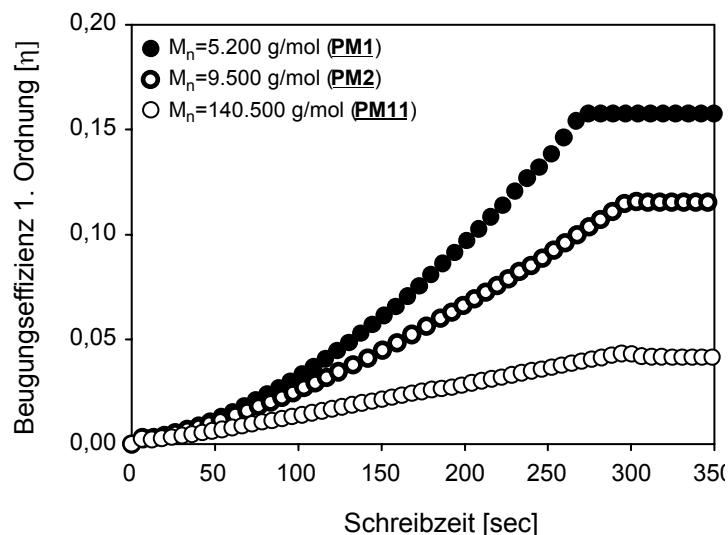


Abbildung 7-7: Ausgewählte HWKs der Untersuchungen zur Abhängigkeit der OFG-Ausbildung vom Molekulargewicht

7.3.1 Zusammenfassung

In der Untersuchung zu Abhängigkeit vom Molekulargewicht gelang es, in alle Proben ein OFG einzuschreiben. Es wurde keine Obergrenze für das Molekulargewicht ermittelt, oberhalb derer, beispielsweise auf Grund starker Verschlaufungen kein OFG mehr eingeschrieben werden kann. Für das geringste Molekulargewicht wurde erwartungsgemäß die größte Modulationstiefe gefunden. Die Modulationstiefen der Proben sind jedoch einer relativ großen Streuung unterworfen, so dass eindeutige Aussagen zum Einfluss des

Molekulargewichtes nur schwer zu treffen sind. Es wird der Trend ermittelt, dass die Modulationstiefen von OFGs mit steigenden Molekulargewichten abnehmen.

Um eindeutiger Aussagen treffen zu können, ist es notwendig, die Unterschiede in den Modulationstiefen zu vergrößern. Zu diesem Zweck müssten die Experimente mit der effektiveren $\pm 45^\circ$ -Geometrie und einer längeren Schreibzeit wiederholt werden¹⁹. In diesem Fall würde der experimentelle Fehler nicht so stark ins Gewicht fallen und die Streuung möglicherweise geringer ausfallen. Um das Molekulargewicht zu bestimmen, bei dem keine OFG-Ausbildung mehr ermöglicht wird, ist es notwendig, noch hochmolekulare Proben zu synthetisieren.

7.4 FRAP-Experimente

7.4.1 Einführung in die FRAP-Methode

FRAP („Fluorescence Recovery After Photobleaching“) bezeichnet die Regenerierung der Fluoreszenz in einem definierten Probenbereich nach einem Ausbleichvorgang. Während eines FRAP-Experiments werden Fluorophore in einem bestimmten Probenbereich durch starke Bestrahlung im Bereich ihrer Anregungswellenlänge zerstört (die Fluoreszenz wird gequenched). Anschließend erfolgt eine zeitabhängige Beobachtung des gebleichten Bereichs mit einer minimierten Bestrahlungsintensität. Tritt eine Diffusion der intakten Fluorophore auf Grund des Ausgleichs des Konzentrationsgradienten auf, kann diese direkt über die Fluoreszenzintensität verfolgt werden. Somit eignet sich die FRAP-Methode zur Bestimmung der Dynamik von Diffusions- oder Transportvorgängen fluoreszenzmarkierter Moleküle in Membranen oder lebenden Zellen [181, 182].

Die FRAP-Methode kann auch zur Bestimmung von Diffusionsvorgängen in azobenzolhaltigen Polymerfilmen genutzt werden²⁰. Als Fluorophor wird dabei in allen Untersuchungen der Marker BODIPY D-10000 eingesetzt, dessen Anregungswellenlänge von ca. 630 nm im Bereich des verwendeten He-Ne-Lasers (632 nm) liegt. Die Eigenschaften dieses Fluoreszenzmarkers sind in Kapitel 6.9.3, Seite 113) beschrieben.

¹⁹ Diese Experimente sind in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe Stumpe geplant.

²⁰ Die Untersuchungen wurden von Dipl.-Ing. (FH) Norman Mechau aus dem Arbeitskreis Neher an der Universität Potsdam durchgeführt.

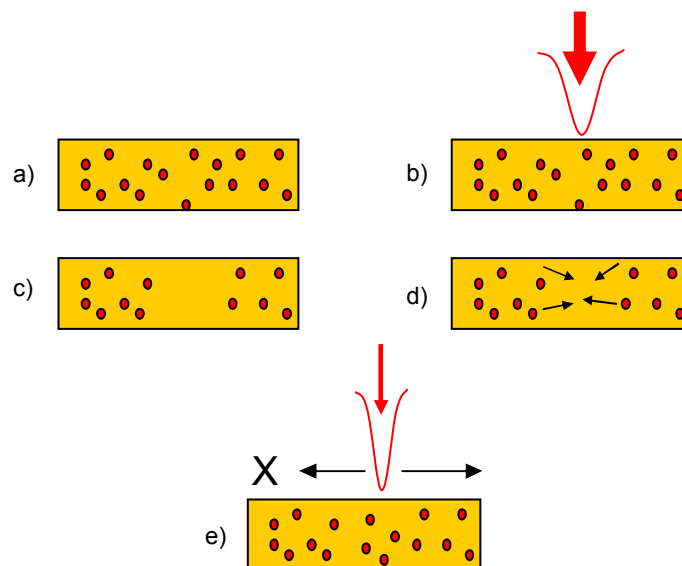


Abbildung 7-8: Schematische Darstellung der einzelnen Schritte eines FRAP-Experiments (eine Erklärung wird im Text gegeben)

Das Prinzip der Methode ist in Abbildung 7-8 dargestellt. Ausgangspunkt des Experiments ist eine isotrope Verteilung fluoreszierender Farbstoffmoleküle in einem azobenzolhaltigen Polymerfilm (a). Die Fluorophore sind entweder dem Polymer beigemischt oder kovalent mit der Polymerkette verknüpft. Zum Bleichen wird die Fluoreszenz in einem definierten Bereich mittels eines fokussierten He-Ne-Lasers mit hoher Intensität (von ca. 300 mW) gelöscht (b), so dass die Anzahl der intakten Fluorophore im gebleichten Bereich minimiert wird. Dies induziert einen lateralen Fluoreszenzgradienten im Polymerfilm (c). Einsetzende thermische oder photoinduzierte Diffusionsvorgänge der Fluorophore ermöglichen einen Abbau des Gradienten (d), meßtechnisch kann der zeitlich stattfindende Diffusionsvorgang durch orts aufgelöstes Detektieren der Fluoreszenz erfasst werden (e). Die Intensität des He-Ne-Lasers zum Auslesen wurde in den durchgeführten Untersuchungen um einen Faktor von ca. 10.000 minimiert, um ein zusätzliches Bleichen der Fluoreszenz zu unterdrücken.

Mit dieser Methode sollen thermisch aktivierte sowie photoinduzierte Diffusionsvorgänge in einer azobenzolhaltigen Polymermatrix untersucht werden. Die thermischen Untersuchungen erfolgen durch das Erhitzen der Probe mit einer Heizplatte. Die lichtinduzierte Diffusion wird durch eine homogene Bestrahlung mittels eines Argon-Lasers mit einer Wellenlänge von 488 nm durchgeführt. Das Schema des verwendeten Setups ist in Abbildung 7-9 (Seite 138) dargestellt.

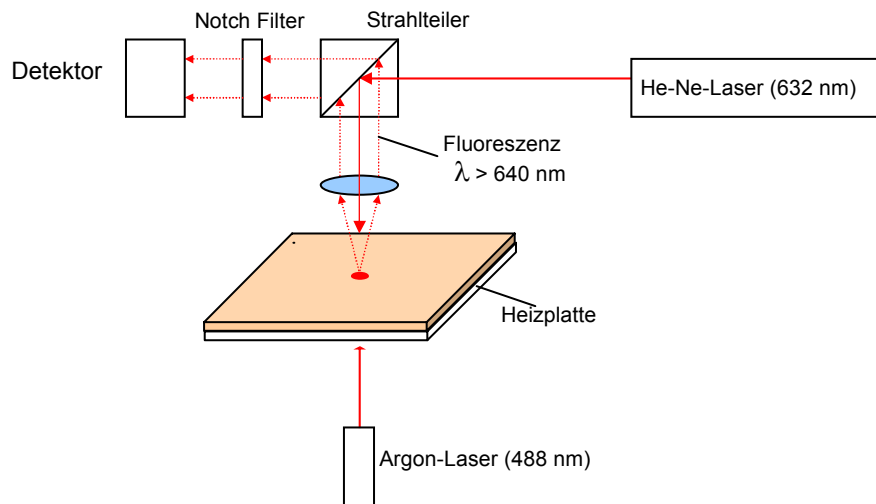


Abbildung 7-9: Setup der verwendeten FRAP-Apparatur

Der He-Ne-Laser wird mittels konfokaler Messoptik mit einer ca. 50-fachen Vergrößerung auf die Probe fokussiert. Der Durchmesser des gebleichten Bereichs beträgt ca. $5\mu\text{m}$. Die emittierte Fluoreszenz wird in Reflexion gemessen und gelangt über einen Strahlteiler auf den Detektor. Die Anregungswellenlänge des He-Ne-Lasers wird durch einen Notch-Filter geblockt, so dass ausschließlich die Fluoreszenz detektiert wird. Bei den lichtinduzierten Untersuchungen erfolgt die Bestrahlung mit dem Argon-Laser durch einen Umlenkspiegel von unten auf die Probe. Die Fläche des bestrahlten Bereiches ist im Vergleich zum Fokuspunkt des He-Ne-Lasers deutlich größer, so dass von einer homogenen Bestrahlung im Bereich des Fokuspunktes ausgegangen werden kann.

Die ortsauflöste Fluoreszenzbestimmung wird durch die Bewegung der Probe auf einem verschiebbaren Objektisch durchgeführt. Die minimale laterale Schrittweite beträgt 10 nm. Dadurch ist es möglich, die Fluoreszenz des gebleichten Bereiches punktgenau zu detektieren. Das Ergebnis der Untersuchungen kann zwei- oder dreidimensional aufgetragen werden (siehe Abbildung 7-10, Seite 139).

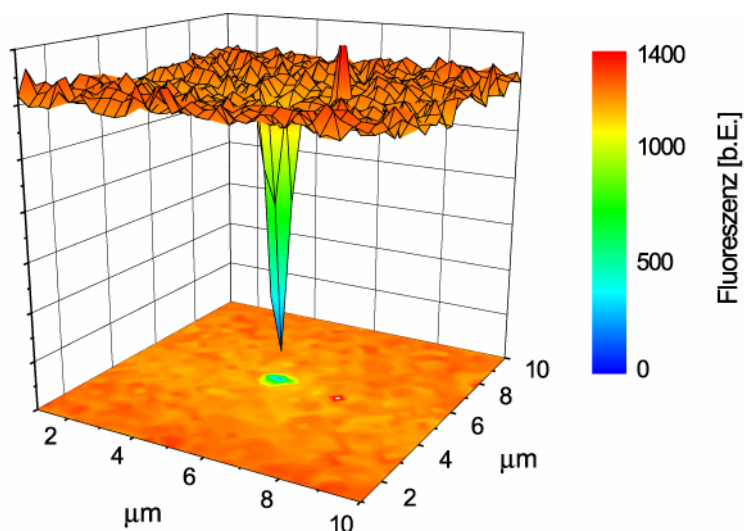
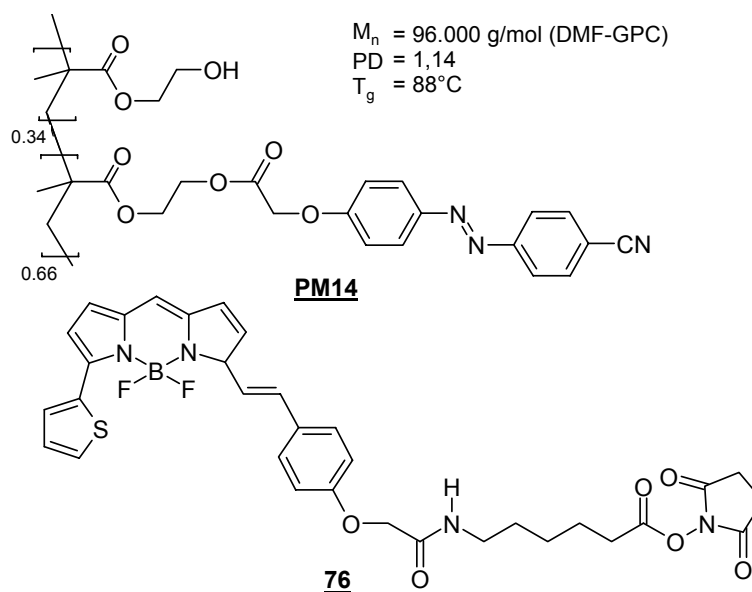


Abbildung 7-10: Typischer 3D-Scan eines gebleichten Spots

7.4.2 FRAP-Experimente mit eingemischtem Fluorophor

Für erste Untersuchungen wurde der Marker BODIPY D-10000 **76** in ein Poly(HEMA-co-CPAPAEMA) **PM14** eingemischt (siehe Schema 7-7, Seite 140). Voruntersuchungen an diesem System zeigten eine starke zeitliche Abnahme der detektierbaren Fluoreszenz oberhalb der Glasstemperatur, wenn hohe Konzentrationen von mehreren Gewichtsprozenten an Fluorophor verwendet werden. Ursache dieser Fluoreszenzauslöschung sind Aggregationen oder Kollisionen der Fluoreszenzmarker in der Polymermatrix, wodurch strahlungslose Übergänge ermöglicht werden. Durch eine Konzentrationserniedrigung kann dieser Effekt minimiert werden. Aus diesem Grund wurde eine Fluorophor-Konzentration von 0,01 Gew.% eingestellt. Ziel der Untersuchungen war der Nachweis einer Diffusion des Fluoreszenzmarkers in der Polymermatrix. Triebkraft der Reaktion ist dabei der Ausgleich des durch den Ausbleichvorgang geschaffenen Fluorophor-Konzentrationsgradienten. Dieses Experiment wurde bei einer Temperatur sowohl unterhalb, als auch oberhalb der Glasstemperatur durchgeführt. Die experimentellen Bedingungen sind in Kapitel 9.11.3 (Seite 200) beschrieben.



Schema 7-7: Strukturen des als Matrix in den FRAP-Experimenten verwendeten Poly(HEMA-co-CPAPAEMA)s **PM14** und des eingemischten Fluoreszenzmarkers BODIPY D-10000 **76**

FRAP-Experiment unterhalb der Glas temperatur

Die Untersuchung wurde bei Raumtemperatur (ca. 25°C) weit unterhalb der Glas temperatur der Poly(HEMA-co-CPAPAEMA)-Matrix durchgeführt.

Erwartungsgemäß wird unterhalb der Glas temperatur der Polymermatrix keine Diffusion des Fluoreszenzmarkers in den gebleichten Bereich beobachtet. Typischerweise liegt die Viskosität glasartiger, amorpher Polymere im Bereich größer $10^{12} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ [183]. Deswegen ist der Fluorophor in der Polymermatrix eingefroren und kann den induzierten Konzentrationsgradienten nicht durch Diffusionsvorgänge ausgleichen (siehe Abbildung 7-11, Seite 141). Innerhalb von 2,5 h nimmt die Fluoreszenz im gebleichten Bereich nicht zu.

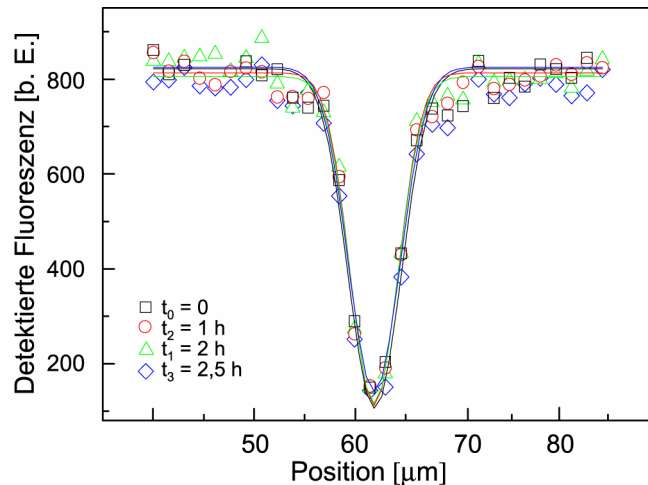


Abbildung 7-11: FRAP-Experiment im azobenzolhaltigen Polymerfilm mit eingemischtem Fluorophoren BODIPYD-10000 76: Unterhalb der Glasstemperatur wird nach unterschiedlichen Zeiträumen keine Diffusion in den gebleichten Bereich beobachtet.

FRAP-Experimente oberhalb der Glasstemperatur

Die Untersuchung erfolgte bei 110°C oberhalb der Glasstemperatur von 88°C des eingesetzten Poly(HEMA-co-CPAPAEMA)s. Oberhalb der Glasstemperatur ist die Viskosität der Polymermatrix stark erniedrigt, so dass eine Mobilität der Fluorophore gegeben ist. Im vorliegenden Experiment wird erwartungsgeamäß eine Diffusion der Fluorophore in den gebleichten Bereich beobachtet (siehe Abbildung 7-12).

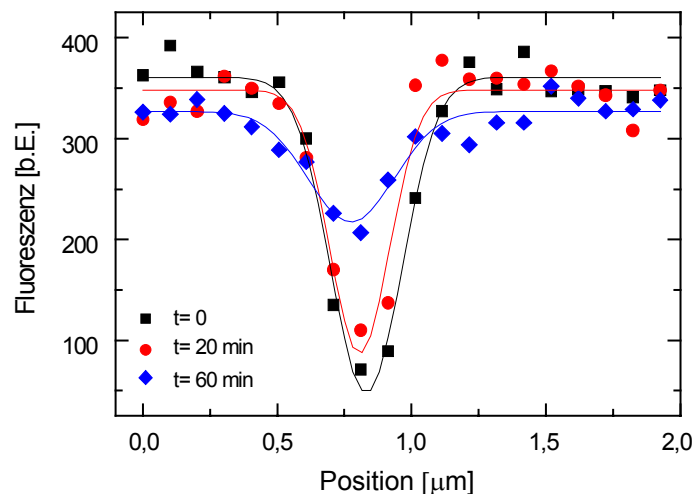


Abbildung 7-12: FRAP-Experiment mit eingemischtem Fluorophor oberhalb der Glasstemperatur: Nach 20 bzw. 60 min hat eine deutliche Diffusion der Fluorophore in den gebleichten Bereich stattgefunden.

Eine Erklärung dafür liefert auf makroskopischer Ebene die abnehmende Viskosität des Polymers oberhalb der Glasstemperatur. Mikroskopisch betrachtet erhöht sich dabei das freie Volumen. So wird eine Erweichung der Polymermatrix ermöglicht, wodurch die

eingemischten Fluorophore zu einer Diffusion für den angestrebten Ausgleich des Konzentrationsgradienten befähigt sind. Abbildung 7-13 zeigt die zeitliche Entwicklung der Fluoreszenzintensität im gebleichten Bereich in einer anderen Darstellung. Es ist zu erkennen, dass nach 60 min eine deutliche Diffusion in den gebleichten Bereich stattgefunden hat (siehe gekennzeichnete Bereich A).

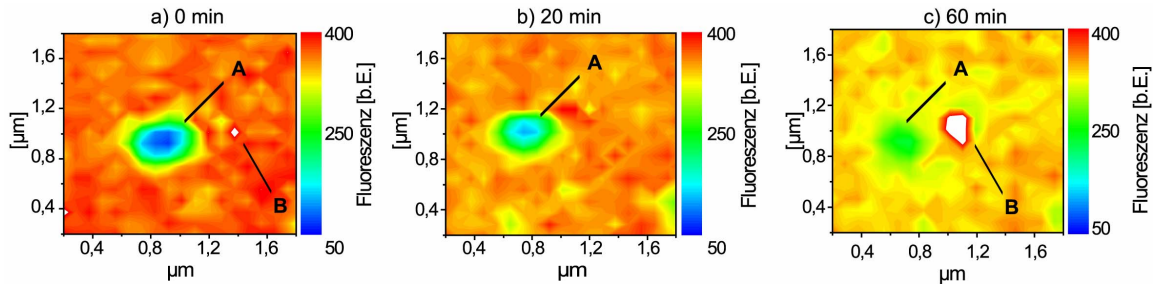


Abbildung 7-13: Zeitabhängige Darstellung der Diffusion des Fluorophoren oberhalb der Glastemperatur: A zeigt den gebleichten Bereich, der mit zunehmender Zeitdauer immer weiter zudiffundiert; B ist ein Artefakt und für die Untersuchung nicht relevant.

Der geringe Abfall der Intensität im nicht gebleichten Bereich deutet auf strahlungslose Übergänge der Fluorophore der in der Polymermatrix mobilen Fluorophore hin, wodurch die Fluoreszenzintensität erniedrigt wird (siehe Abbildung 7-12, Seite 141).

Die Temperaturabhängigkeit dieser Aggregation wurde in einem weiteren Experiment nachgewiesen. In einen Film von **PM14** wurden 2 Gew.% des Fluoreszenzmarkers eingemischt und die Fluoreszenz temperaturabhängig detektiert (siehe Abbildung 7-14).

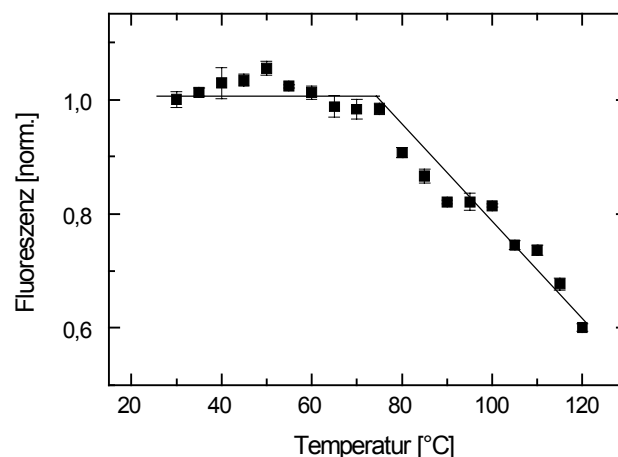


Abbildung 7-14: Temperaturabhängigkeit der beobachteten Aggregationseffekte

Es ist deutlich zu erkennen, dass die Fluoreszenz beim Anstieg der Temperatur in den Bereich der Glastemperatur von ca. 88°C bzw. bei höheren Temperaturwerten stark abfällt. Der Grund dafür ist die Mobilität der Fluorophore in der Polymermatrix oberhalb der Glastemperatur. Dadurch besteht die Möglichkeit strahlungsloser Übergänge der

Fluorophore. Folglich geben die angeregten Moleküle die absorbierte Anregungsenergie nicht als Fluoreszenzstrahlung, sondern beispielsweise in Form von Vibrationen, Kollisionen oder Aggregationsvorgängen an die Polymermatrix ab. Dies führt zu einer Erniedrigung der detektierbaren Fluoreszenz-Intensität.

FRAP-Experiment zur photoinduzierten Erweichung des Polymerfilms mit eingemischten Fluorophoren

Durch eine homogene Bestrahlung des gebleichten Bereichs mit linear polarisiertem Licht eines Argonlasers bei Raumtemperatur weit unterhalb der Glasatemperatur wurde überprüft, ob durch photoinduzierte trans-cis-trans-Isomerisierungszyklen der Azobenzol-Seitenketten eine Erweichung der Polymermatrix induziert werden kann und der Film dadurch unterhalb der Glasatemperatur Eigenschaften annimmt, die eine Diffusion der Fluorophore in den gebleichten Bereich ermöglichen. In diesem Fall sollte der zuvor induzierte Konzentrationsgradient ausgeglichen werden können. Die experimentellen Bedingungen sind in Kapitel 9.11.3 (Seite 200) beschrieben.

Im Experiment wurde kein Ausgleich des Fluorophor-Konzentrationsgradienten durch Bestrahlung der azobenzolhaltigen Polymermatrix unterhalb der Glasatemperatur gefunden. Die Fluorophore sind in der Polymermatrix unterhalb der Glasatemperatur nicht zu einer Diffusion befähigt (siehe Abbildung 7-15 und Abbildung 7-16, Seite 144). Das Ergebnis entspricht dem zuvor im Diffusionsexperiment gefundenen Verhalten im Temperaturbereich weit unterhalb der Glasatemperatur. Dies steht im Widerspruch zur Aussage von NATANSOHN et al., die postulierten, dass azobenzolhaltige Polymerfilme unter Bestrahlung mit Licht einer geeigneten Wellenlänge unterhalb der Glasatemperatur Eigenschaften annehmen, die denen in des Glasübergangs entsprechen [184, 185].

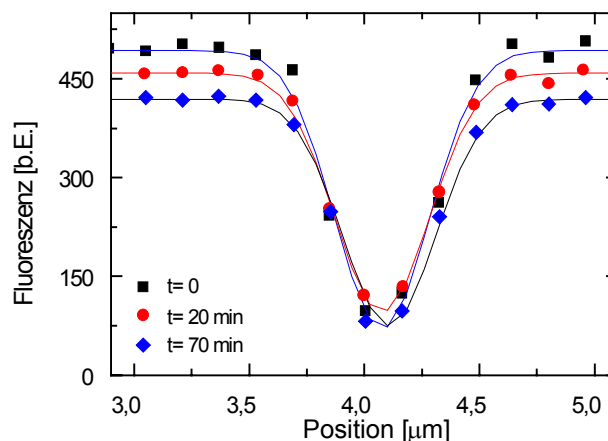


Abbildung 7-15: FRAP-Experiment zum versuchten Nachweis einer Diffusion der Fluorophore unter Bestrahlung: Nach 20 bzw. 70 min hat keine Diffusion der Fluorophore in den gebleichten Bereich stattgefunden.

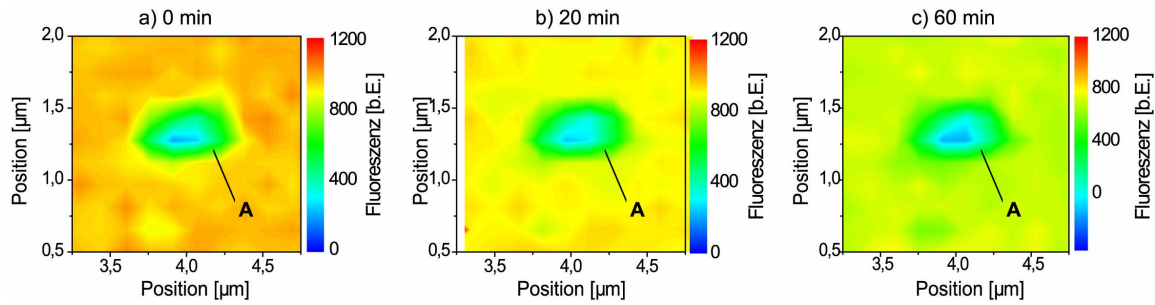


Abbildung 7-16: Zeitabhängige Verfolgung der Bestrahlung des gebleichten Bereichs eines Polymerfilms mit dem eingemischten Fluoreszenzmarker **76**, der mit A gekennzeichnete, gebleichte Bereich zeigt keine Veränderung.

Es wird jedoch speziell im ungebleichten Bereich eine Abnahme der Fluoreszenz-Intensität beobachtet (siehe Abbildung 7-15 und Abbildung 7-16). Das ist bemerkenswert, da im temperaturabhängigen Diffusionsexperiment unterhalb der Glas temperatur keine Abnahme der Fluoreszenz-Intensität ermittelt wurde (siehe Abbildung 7-11, Seite 141). Dieses Verhalten wurde auch im vorliegenden Experiment erwartet, zumal im gebleichten Bereich nur eine minimale Abnahme detektiert werden konnte. Als Begründung für die beobachtete Verhalten kommen zwei Erklärungsansätze in Frage.

Eine Möglichkeit ist, die Fluoreszenzniedrigung als eine Veränderung der Polymermatrix zu deuten. SCHURR et al. untersuchten die Temperaturabhängigkeit von Relaxationsprozessen in Polyethylen-Filmen mit kovalent angebundenen Fluorophoren. Sie postulierten, dass die detektierte Fluoreszenz in einem unmittelbaren Zusammenhang mit lokalen Änderungen in der Polymermatrix steht sowie die Mobilität der Polymerketten und die Deaktivierung von Fluorophoren (durch strahlungslose Übergänge) korreliert werden können. Die Mobilität der Polymerketten wurde dabei durch temperaturabhängige Messungen induziert [186]. Möglicherweise wird in der vorliegenden Untersuchung durch die trans-cis-trans-Isomerisierungszyklen der Azobenzole die unmittelbare Umgebung der Fluorophore verändert und dadurch eine Veränderung der Polymermatrix induziert.

Ein weiterer Erklärungsansatz sind experimentelle Probleme, weil das Polymerfilm-Substrat für die Detektion der Fluoreszenz in einem relativ (zeit)aufwendigen Prozess auf einem Objektisch bewegt werden muss. Eine minimale Verschiebung des Fokus kann dabei bereits zu einer Verfälschung der Ergebnisse führen. In weitergehenden Experimenten ist geplant, den Detektionsvorgang mittels eines konfokalen Fluoreszenzmikroskops durchzuführen. Unter Verwendung dieser Technik muss das

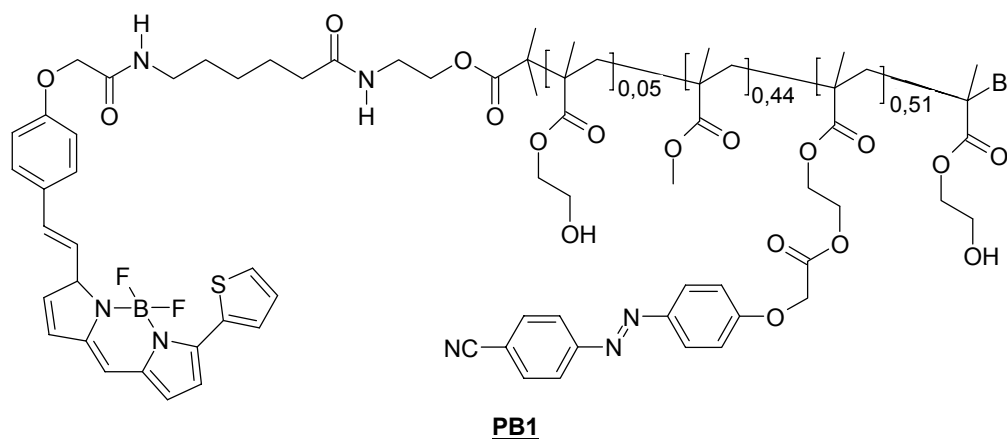
Substrat nicht bewegt werden. Auf diesem Weg kann der Detektionsvorgang problemlos innerhalb weniger Sekunden durchgeführt werden.

Trotz der noch vorhandenen Unsicherheiten belegen die bislang durchgeführten Experimente jedoch, dass die angelegte homogene Bestrahlung nicht ausreicht, um auf makroskopischer Ebene eine Erweichung der Polymermatrix und damit eine Diffusion der Fluorophore zu ermöglichen. Parallele elektromechanische Untersuchungen zum viskoelastischen Verhalten azobenzolhaltiger Polymerfilme bei homogener Bestrahlung zeigten ebenfalls dieses Ergebnis: Ein photoinduziertes Plastifizieren der Polymermatrix unter homogener Bestrahlung reicht nicht aus, um dem Material Eigenschaften zu verleihen, die normalerweise nur oberhalb der Glas temperatur vorliegen [77].

Möglicherweise werden die Polymerketten durch die homogene Bestrahlung jedoch zu einer photoinduzierten, gerichteten Diffusion befähigt, die in diesem Experiment mit eingemischtem Fluorophoren nicht nachgewiesen werden kann. Um den Nachweis zu ermöglichen, wurde in einer anderen FRAP-Untersuchung das zu diesem Zweck synthetisierte fluoreszenzmarkierte Polymer **PB1** (siehe Schema 7-8) eingesetzt. Dabei sollte der kovalent an die Endgruppe angebundene Fluoreszenzmarker einer Bewegung der Polymerketten folgen und im gebleichten Bereich detektierbar sein.

7.4.3 FRAP-Experiment mit kovalent angebundenem Fluoreszenzmarker

Durch die Verwendung des azobenzolhaltigen Polymers **PB1**, dessen Endgruppen mit dem Fluoreszenzmarker **76** kovalent verknüpft sind (siehe Schema 7-8), wurde versucht, eine gerichtete photoinduzierte Diffusion im Polymerfilm unter homogener Bestrahlung nachzuweisen. **PB1** wurde zu 10 Gew.% in **PM14** eingemischt. Die experimentellen Details sind in Kapitel 9.11.3 (Seite 200) beschrieben.



Schema 7-8: Struktur des fluoreszenzmarkierten, azobenzolhaltigen Polymers **PB1**

Die Intensität der detektierten Fluoreszenz sinkt über den gesamten Detektionsbereich im Verlauf der Untersuchung ab (siehe Abbildung 7-17). Die gleiche Beobachtung wurde im Experiment mit eingemischtem Fluoreszenzmarker gemacht (siehe Kapitel 7.4.2, Seite 139). Die vorgeschlagenen Erklärungsansätze – eine Veränderung der Polymermatrix auf lokaler Ebene durch die Isomerisierungszyklen der Azobenzole sowie experimentelle Probleme – können auch hier angeführt werden.

In der Untersuchung wurde – genau wie im Experiment mit eingemischtem Fluorophoren – keine Erhöhung der Fluoreszenzintensität im gebleichten Bereich beobachtet (siehe Abbildung 7-17). Folglich kann auch mit einem kovalent an die Polymerkette angehängten Fluoreszenzmarker keine gerichtete, aktive Diffusion der fluoreszenzmarkierten Polymerketten unter Bestrahlung beobachtet werden.

Wahrscheinlicher erscheint daher, dass die Azobenzole lediglich in einem Prozess auf lokaler Ebene photoreorientiert werden, um sich senkrecht zur Richtung des linear polarisierten Lichts anzuordnen [5].

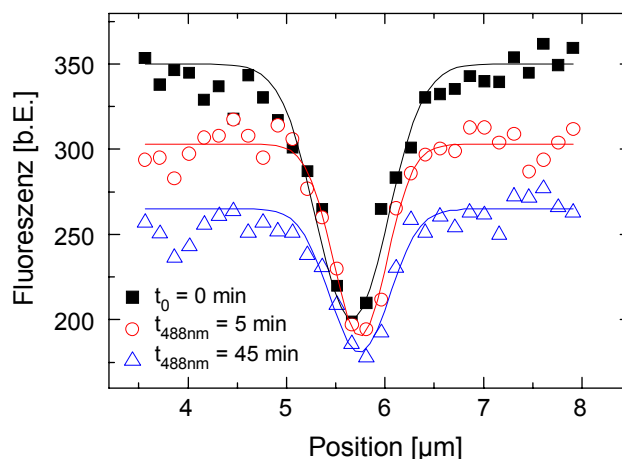


Abbildung 7-17: FRAP-Experiment zur photoinduzierten Diffusion von **PB1** unter Bestrahlung mit einem Argon-Laser, der Fluorophor ist kovalent an die Polymer-Endgruppe angebunden.

Möglicherweise ist für einen erfolgreichen Nachweis einer Diffusion in diesem Experiment die Verwendung eines Gradienten notwendig, der auf die Polymermatrix wirkt. Zwar liegt ein Konzentrationsgradient vor, auf Grund des glasigen Charakters der Polymermatrix ist eine Diffusion der fixierten Fluorophore jedoch ausgeschlossen. Denkbar ist der Einsatz eines Intensitäts- oder Polarisationsgradienten in einem holographischen Experiment durch interferierende Laserstrahlen, der auch bei der Erzeugung von OFGs angelegt wird. Nach NATANSOHN et al. sind solche Gradienten für den Materialtransport zur Erzeugung von OFGs verantwortlich [5].

7.4.4 Zusammenfassung

In temperaturabhängigen FRAP-Experimenten an azobenzolhaltigen Polymerfilmen mit dem eingemischten Fluoreszenzmarker BODIPY D-10000 wurde oberhalb der Glastemperatur eine Diffusion des freien Fluoreszenzmarkers nachgewiesen. Triebkraft des Vorgangs ist dabei das Bestreben des Systems, den zuvor durch Ausbleichen induzierten Fluoreszenz-Konzentrationsgradienten auszugleichen. Dies ist allerdings nur oberhalb der Glastemperatur, im fließfähigen Zustand der Polymermatrix, möglich. Unterhalb der Glastemperatur wird erwartungsgemäß keine Diffusion beobachtet, da die Fluorophore in der glasigen Polymermatrix fixiert sind. Die Annahme, dass sich die Polymermatrix mittels einer homogenen Bestrahlung mit einem Argonlaser in einen fließfähigen Zustand, ähnlich dem Verhalten in der Nähe oder oberhalb des Glasübergangs überführen lässt, bestätigt sich nicht. Die eingemischten Fluorophore sind unter homogener Bestrahlung mit einem Argonlaser nicht in Lage, den induzierten Konzentrationsgradienten auszugleichen, sondern liegen in der glasigen Polymermatrix fixiert vor.

Um eine aktive, photoinduzierte Diffusion der Polymerketten beobachten zu können, wurde in einer weiteren Untersuchung ein Polymer eingesetzt, das einen kovalent angebundenen Fluorophoren an der Endgruppe trägt. In diesem Fall sollten die unter einer homogenen Bestrahlung diffundierenden Polymerketten den Fluorophoren in den gebleichten Bereich mitziehen und dort detektiert werden können. Im Experiment wurde jedoch keine photoinduzierte, gerichtete Diffusion beobachtet. Daraus wurde abgeleitet, dass es möglicherweise notwendig ist, die homogene Bestrahlung durch einen holographischen Aufbau mit interferierenden Laserstrahlen zu ersetzen. Diese Bedingungen, die auch zur Erzeugung von OFGs verwendet werden, sollten eine lichtgetriebene, gerichtete Diffusion der Polymerkette durch einen induzierten Gradienten ermöglichen²¹.

In beiden FRAP-Untersuchungen unter homogener Bestrahlung wurde ein Abfall der Fluoreszenz über den gesamten Bereich ermittelt. Dies könnte auf eine Veränderung der Polymermatrix zurückzuführen sein. Zur Zeit wird nachgeprüft, ob die beobachtete Abnahme der Fluoreszenz apparative Gründe haben könnte.

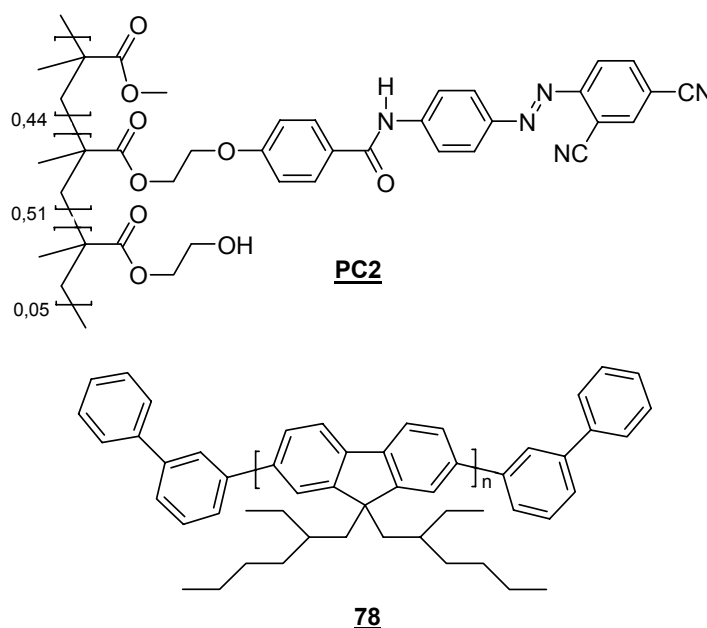
²¹ Solche Untersuchungen sind im Arbeitskreis Neher geplant.

7.5 PAPs als Orientierungsschichten für Polyfluorene

Im Rahmen einer Kooperation wurde die Eignung des synthetisierten PAP-Polymers **PC2** als Orientierungsschicht für flüssigkristalline Polyfluorene (PFs) bei SONY Int. Europe in Stuttgart getestet (siehe Kapitel 4.4, Seite 42). Als PF wurde ein an der Universität Wuppertal synthetisiertes Hexylethyl-Derivat **78** eingesetzt²² (siehe jeweils Schema 7-9).

PC2 wurde auf einen transparenten Glaträger aufgeschleudert und nach dem Trocknungsvorgang in vier verschiedenen Bereichen über unterschiedliche Zeiträume makroskopisch mit einer Laserdiode ($\lambda=405\text{ nm}$) und einer Intensität von 15 mW/cm^2 bestrahlt. Anschließend wurde **78** aufgeschleudert und die PAP/PF-Doppelschicht 3 min auf 110°C in die flüssigkristalline Phase des PFs erhitzt, um eine Ausrichtung von **78** an den reorientierten PAPs zu induzieren. Die Einzelheiten der Präparation sind in Kapitel 9.11.4 (Seite 201) beschrieben.

Das Ergebnis des Experimentes wurde durch fluoreszenz-mikroskopische Aufnahmen visualisiert (siehe Abbildung 7-18, Seite 149).



Schema 7-9: Strukturen des verwendeten PAPs **PC2** und des Polyfluorens **78**

²² **78** wurde von Dipl.-Chem. Roland Güntner (Universität Wuppertal, Arbeitskreis Prof. Scherf) synthetisiert.

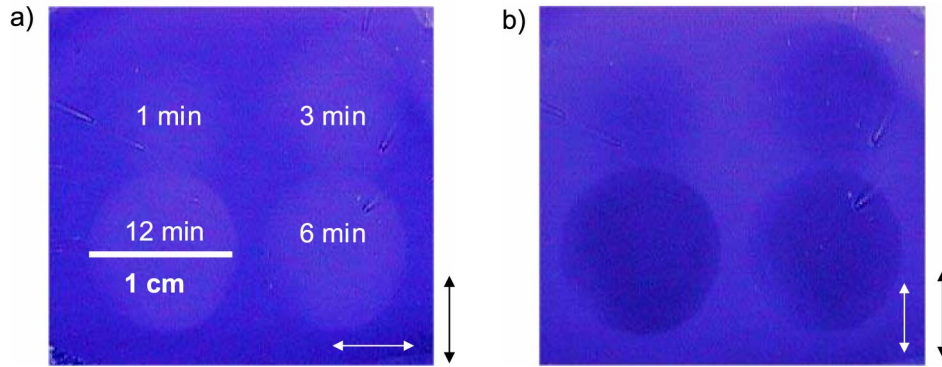


Abbildung 7-18: Fluoreszenz-mikroskopische Aufnahmen der erhitzten und anschließend bestrahlten PAP/PF-Doppelschicht. Der schwarze Pfeil zeigt die Polarisationsrichtung der Laserdiode an. Die weißen Pfeile entsprechen der Richtung des Analyzers des Fluoreszenzmikroskops (Anregungswellenlänge=366 nm).

Die vier dargestellten Bestrahlungsbereiche in Abbildung 7-18 a) und b) belegen eine erfolgreiche makroskopische Orientierung von **PC2**, und die Ausrichtung von **78** an den bestrahlten Bereichen. Dabei ist in Abbildung 7-18 b) die negative Darstellung gezeigt.

Der Kontrast der Spots wird mit zunehmender Bestrahlungsdauer stärker. Der Grund dafür sind die verschiedenen eingebrachten Energiemengen. Daraus folgt eine zunehmende Photoreorientierung von **PC2** und eine verbesserte Ausrichtung von **78** an den bestrahlten Bereichen. Da ein Laserstrahl ein gaußförmiges Profil besitzt (die Intensität nimmt nach außen hin ab), werden die Spots mit zunehmender Dauer breiter, weil auch in den Randbereichen mit zunehmender Bestrahlungszeit eine genügend große Anzahl Photonen von **PC2** absorbiert wird.

7.5.1 Zusammenfassung

Es wurde die Möglichkeit aufgezeigt, azobenzolhaltige Polymere durch eine makroskopische Bestrahlung zu reorientieren. An den reorientierten Schichten kann ein anschließend aufgeschleudertes flüssigkristallines PF ausgerichtet werden. Mittels zeitabhängiger Bestrahlungsexperimente wurde die Abhängigkeit der PAP-Reorientierung und damit der PF-Ausrichtung von der verwendeten Energiemenge nachgewiesen. Dabei ermöglicht die größte eingesetzte Energiemenge die beste PF-Ausrichtung.

8 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden azobenzolhaltige Polymere synthetisiert und im Hinblick auf die Ausbildung von Oberflächenreliefgittern (OFGs) untersucht. Voraussetzung für diese Untersuchungen ist eine Vergleichbarkeit der Polymere in bestimmten strukturellen Parametern. Um dies zu gewährleisten, wurden Polymerreihen hergestellt, in denen jeweils nur eine strukturelle Einflussgröße gezielt variiert wurde. Alle Polymere wurden mittels der „kontrolliert“-radikalischen ATRP („Atom Transfer Radical Polymerization“) hergestellt. Der kontrollierte Mechanismus ermöglicht dabei, das Molekulargewicht einzustellen, verzweigte Strukturen zu erzeugen sowie gezielt die Polymer-Endgruppen zu funktionalisieren.

Zur Darstellung der Polymerreihen ist eine direkte Polymerisation azobenzolhaltiger Monomere nicht möglich, da die Azobenzolgruppe einen retardierenden Effekt auf die Reaktion ausübt und somit den Zugang zu definierten Produkten verbaut. Diese Retardierung wurde in Untersuchungen auch für die verwendete ATRP nachgewiesen. Es hat sich dabei gezeigt, dass die azobenzolhaltige Komponente für die beobachtete Erniedrigung des eingestellten Molekulargewichts verantwortlich ist. Aus diesem Grund mussten die Azobenzol-Einheiten polymeranalog mit den Seitenketten geeigneter Präpolymere verknüpft werden. Als Verknüpfungsstellen dienten in allen Fällen die Hydroxylgruppen des (Co)monomers 2-Hydroxyethylmethacrylat (HEMA).

Der Präpolymer-Ansatz eignet sich besonders gut für Polymerreihen, die von einem Polymer ausgehen, das portionsweise einer Funktionalisierung unterzogen wird. Die so erhaltenen Proben weisen alle dasselbe Rückgrat auf und lassen sich deswegen gut vergleichen. Auf diesem Weg gelang die Variation des Azobenzol-Funktionalisierungsgrades bzw. der Struktur der angebundenen Chromophore. Bei anderen Polymerreihen ist es notwendig, die Variation über die Darstellung verschiedener Präpolymere durchzuführen. Dabei wurden verschiedene maßgeschneiderte Präpolymere mittels ATRP hergestellt und anschließend mit jeweils gleichen Anteilen eines geeigneten Azobenzols umgesetzt. So gelang die Darstellung von Polymerreihen, die sich im Molekulargewicht bzw. in der Polymerarchitektur, d.h. im Verzweigungsgrad, unterscheiden.

Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Arbeit waren Untersuchungen zur vermuteten photoinduzierten Erweichung bzw. Diffusion in azobenzolhaltigen Polymerfilmen, die mittels fluoreszenz-mikroskopischer Techniken nachgewiesen werden soll. Zur

Darstellung von geeigneten Polymeren wurde eine Syntheseroute entwickelt, die die Anbindung eines bestimmten Fluoreszenzmarkers an die Polymer-Endgruppe erlaubt. Dafür wird in der ATRP ein modifizierter Initiator eingesetzt, der eine geschützte Amingruppe trägt. Die so in das Präpolymer eingebrachte Endgruppen-Funktionalität kann in einer polymeranalogen Reaktion einfach mit einem geeigneten Fluorophor verknüpft werden. Anschließend kann das fluoreszenzmarkierte Material mit geeigneten Azobenzolderivaten polymeranalog weiterverarbeitet werden. Mittels dieser Syntheseroute wurde ein Polymer zur Verfügung gestellt, das genau einen Fluoreszenzmarker pro Polymerkette trägt.

Die für die polymeranalogen Umsetzungen benötigten azobenzolhaltigen Moleküle wurden in mehrstufigen Synthesen hergestellt. Ein Schwerpunkt lag dabei auf einer einfachen Zugänglichkeit der Zielverbindungen. Die Azobenzole wurden durch Kupplungen einer Diazoniumkomponente mit Phenol bzw. einem Anilinderivat erhalten und anschließend für eine Anbindung an die Hydroxylgruppen der HEMA-Comonomereinheiten in den Prä(co)polymeren modifiziert. Es wurden zwei verschiedene Syntheserouten über vier- bzw. elf Stufen entwickelt, die problemlos auf die Darstellung weiterer Azobenzolchromophore übertragen werden können. Es gelang zudem eine Übertragung auf Biphenylderivate, die ebenfalls polymeranalog mit geeigneten Präpolymeren umgesetzt wurden, um die Anzahl der freien Hydroxylgruppen im Präpolymer zu minimieren.

Die hergestellten azobenzolhaltigen Polymerreihen wurden im Hinblick auf die Ausbildung von OFGs in Zusammenarbeit mit verschiedenen Partnern untersucht. Für die Abhängigkeit vom Funktionalisierungsgrad wurde in den beiden untersuchten Polymerreihen jeweils ein optimaler Azobenzolgehalt gefunden. Die Ergebnisse zeigen, dass nicht notwendigerweise der höchste Azobenzolgehalt die am besten ausgebildeten OFGs liefert. Für einen effektiven photoinduzierten Materialtransport wird eine gewisse Bewegungsfreiheit benötigt. Zu viele Chromophore in unmittelbarer Nachbarschaft wirken dabei destruktiv, wobei möglicherweise eine Aggregation der Azobenzole unter Ausbildung von π - π -Wechselwirkungen eine effektive Isomerisierung bzw. Reorientierung der Chromophore behindert. Es hat sich gezeigt, dass freie Hydroxylgruppen den photoinduzierten Materialtransport möglicherweise ebenfalls einschränken. Die Ergebnisse der Untersuchung zur Abhängigkeit vom Molekulargewicht wiesen eine relativ große Streuung auf, so dass eindeutige Aussagen noch nicht getroffen werden konnten. Es wurde jedoch die Tendenz gefunden, dass längere Polymerketten niedrigere Oberflächenmodulationen liefern. Durch die Wahl

optimalerer experimenteller Bedingungen in den holographischen Experimenten sollte diese Tendenz in weiterführenden Untersuchungen belegt werden können. Für die Polymerreihen zur Variation der Polymerarchitektur sowie der Chromophorstruktur lagen zum Zeitpunkt der Zusammenschrift noch keine Ergebnisse aus den holographischen Experimenten vor.

In den Untersuchungen zur Diffusion der Polymerketten unter Bestrahlung wurde ein fluoreszenzmarkiertes, azobenzolhaltiges Polymer eingesetzt. Dazu wurde in einen Film ein Fluoreszenz-Konzentrationsgradient eingebracht, der durch gerichtete Diffusionsvorgänge der Polymerketten unter homogener Bestrahlung ausgeglichen werden sollte. Diese vermutete photoinduzierte Diffusion der Polymerketten konnte jedoch nicht ermittelt werden. Es wird angenommen, dass eine homogene Bestrahlung nicht ausreicht, um eine Erweichung des Materials für eine Diffusion durch wiederholte trans-cis-trans-Isomerisierungszyklen zu bewirken. Möglicherweise ist müssen hierfür interferierende Laserstrahlen, die einen Gradienten im Polymerfilm induzieren können, verwendet werden.

Im untersuchten Polymerfilm wurde lediglich ein Abfall der Fluoreszenz-Intensität über den gesamten Bereich beobachtet. Dies könnte auf eine Veränderung der Polymermatrix durch die Isomerisierungszyklen der Azobenzole hindeuten. Zum gegenwärtigen Stand der Untersuchungen sind jedoch apparative Schwächen im Experiment als Begründung für den beobachteten Intensitätsverlust nicht auszuschließen.

9 Experimenteller Teil

9.1 Lösungsmittel und Reagenzien

Aceton	Riedel de Haën	techn.
Aluminiumoxid aktiviert, neutral	Alfa Aesar	96%
Aluminiumoxid aktiviert, basisch	Alfa Aesar	96%
2-Aminobenzonitril	Fluka	>98%
4-Aminobenzonitril	Acros	98%
Ammoniak (konz.)	Acros	28-30% in Wasser
2,2-Bis-(Hydroxymethyl)propionsäure	Acros	99+%
Bis-(Triphenylphosphin)nickel(II)bromid	Aldrich	99%
BODIPY D-1000 ²³	Molecular Probes	k. A.
2-Bromisobuttersäurebromid	Fluka	≥97%
2-Bromisobuttersäureethylester	Fluka	≥97%
Bromoctan	Fluka	98%
n-Butyllithium	Acros	2,5 M in Hexanfrak.
Chloressigsäure-tert.-butylester	Acros	95%
Chloressigsäureethylester	Merck	purum
Chloroform	Riedel de Haën	99%
4-Cyano-4'-hydroxybiphenyl	Acros	95%
2,4-Dibromanilin	Merck	96%
1,2-Dichlorbenzol	Acros	99%
Dicyclocarbodiimid	Fluka	99%
Dichlormethan (DCM)	BASF	techn.
Diethylether	Chemische Werke Hüls	techn.
Diisopropylamin	Aldrich	99,5%
Dimethylformamid (DMF)	Acros	99%
Dimethoxypropan	Acros	98%
Dioxan	Brenntag	techn.
DMF für die Peptidsynthese	Fluka	≥99,8%

²³ BODIPY D-10000 steht für 6-(((4,4-Difluoro-5-(2-thienyl)-4-bora-3a,4a-diaza-s-indazen-3-yl)styryloxy)acetyl)aminohexansäure-succinimidester (BODIPY® 630/650-X, SE)

DMF für die UV/Vis-Spektroskopie	Fluka	≥99,8%
Essigsäure	Riedel de Haën	≥ 99,8%
Essigsäureethylester	Acros	p.a.
Ethanol	BASF	techn.
Formaldehyd Natriumbisulfit	Acros	95%
Harnstoff	Fluka	≥99,5%
n-Hexan	Acros	p.a.
2-Hydroxyethylmethacrylat	Aldrich	97%
Hydrochinon	Fluka	≥99%
Kaliumbromid für die IR-Spektroskopie	Aldrich	99+%
Kaliumcarbonat	Acros	wasserfrei, p.a.
Kaliumcyanid	Acros	96+%
Kaliumhydroxid	Acros	85%
Kaliumiodid	Fluka	99%
Kaliumpermanganat	Merck	p.a.
Kieselgel	Baker	techn.
Kupfer(I)bromid	Fluka	98%
Kupfer(I)cyanid	Fluka	99%
Methacrylsäurechlorid	Lancaster	97%
Methanol	BASF	techn.
4-Methoxyanilin	Aldrich	>98%
4-Methoxyphenol	Acros	99%
Methylmethacrylat	Fluka	99%
2-Methylmethacrylsäurechlorid	Lancaster	97%
2-Methylpropionylchlorid	Aldrich	98%
4-Methylpyridin	Acros	98%
N,N'-Carbonyldiimidazol	Acros	97%
Natriumcarbonat	Fluka	p.a.
Natriumchlorid	Fluka	≥99,5%
Natriumformaldehydhydrogensulfit	Acros	p.a-
Natriumhydrogencarbonat	Fluka	99,7%
Natriumhydroxid	Riedel de Haën	p.a.
Natriumnitrit	Fluka	99%
Natriumsulfat	Roth	99%

N-Bromsuccinimid	Acros	99%
Nitrosylschwefelsäure	Acros	40 Gew. %
N-Methylpyrrolidon	Acros	99%
Oxalylchlorid	Acros	98%
para-Hydroxybenzaldehyd	Aldrich	98%
Petrolether	Raab Karcher	techn.
Phenol	Bayer	99,9%
Raney Nickel	Merck	50%-Legierung
Salzsäure	Riedel de Haën	37%
Schwefelsäure	Merck	98%
Tetrahydrofuran	BASF	techn.
Toluol	Brenntag	techn.
para-Toluolsulfonsäurechlorid	Acros	99+
Triethylamin	Acros	p.a.
Trifluoressigsäure	Fluka	>98%
Trimethylchlorsilan	Fluka	≥98%
1,1,1-Tris-(4-hydroxyphenyl)ethan	Aldrich	99%

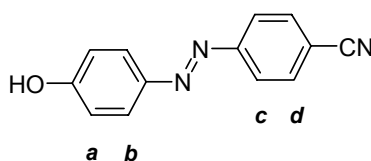
Alle Chemikalien wurden, sofern sie nicht in der jeweils erforderlichen Reinheit vorlagen, nach gängigen Verfahren aufgereinigt [187].

9.2 Synthese der Phenoxy-Azobenzolchromophore

9.2.1 Phenoxy-Azobenzolsäurechloride und Vorstufen

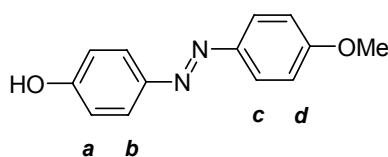
4-(4-Cyanophenylazo)phenol **31a** und 4-(4-Methoxyphenylazo)phenol **31b**

Die Darstellung erfolgt nach einer allgemeinen Vorschrift aus dem Organikum [147]. Das Produkt wird zur Aufreinigung zweimal aus Chloroform/Petrolether (**31a**) bzw. Petrolether (**31b**) umkristallisiert.



4-(4-Cyanophenylazo)phenol **31a**

Ausbeute:	78% (84,6 mmol Ansatz)
Schmelzpunkt:	197-199°C
¹ H-NMR (Aceton-d ₆) [ppm]:	7,04-7,08 (D, 2H, H-a), 7,91-7,98 (M, 6H, H-b, H-c, H-d)
IR (KBr) [cm ⁻¹]:	3356 (s), 2222 (m), 1584 (m)
MS:	223 (M ⁺ , 90), 121 (45), 93 (100)

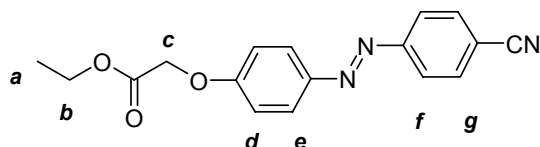


4-(4-Methoxyphenylazo)phenol **31b**

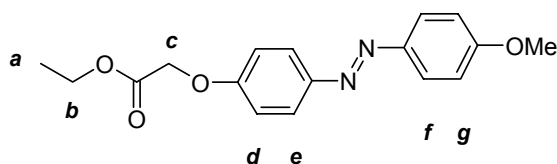
Ausbeute:	81% (52 mmol Ansatz)
Schmelzpunkt:	142°C
¹ H-NMR (CDCl ₃) [ppm]:	6,92-6,96 (D, 2H, H-a); 6,99-7,03 (D, 2H, H-d); 7,82-7,85 (D, 2H, H-b); 7,88-7,90 (D, 2H, H-c)
IR (KBr) [cm ⁻¹]:	3413 (s), 2364 (w), 1596 (s), 1584 (s), 1493 (s), 1232 (m), 844 (m)
MS:	228 (M ⁺ , 100), 135 (20), 121 (13), 93(25), 77 (11)

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von***4-((4-Cyanophenylazo)phenoxy)essigsäureethylester 32a und
4-((4-Methoxyphenylazo)phenoxy)essigsäureethylester 32b***

31a bzw. **31b** werden in möglichst wenig Aceton gelöst (45 mL/10 mmol) und 2 eq. Kaliumcarbonat sowie ½ eq. Kaliumiodid dazugegeben. Die Suspension wird mit 2 eq. Chloressigsäureethylester versetzt und unter Rückfluss erhitzt. Nach 12 h wird die Reaktion abgebrochen, auf RT abgekühlt und die Feststoffe abfiltriert. Der Filterkuchen wird solange mit Aceton gewaschen, bis die Rückstände farblos sind. Das orange gefärbte Filtrat wird am Rotationsverdampfer von überschüssigem Chloressigsäureethylester und Lösungsmittel befreit. Das Rohprodukt wird zweimal aus DEE/Chloroform (**32a**) bzw. DEE (**32b**) umkristallisiert.

***4-((4-Cyanophenylazo)phenoxy)essigsäureethylester 32a***

Ausbeute:	88% (6,73 mmol Ansatz)
Schmelzpunkt:	144-145°C
¹ H-NMR (CDCl ₃) [ppm]:	1,30-1,32 (T, 3H, H-a); 4,30 (Q, 2H, H-b); 4,72 (S, 2H, H-c); 7,04-7,08 (D, 2H, H-d); 7,79-7,82 (D, 2H, H-g); 7,94-7,99 (Q, 4H, H-e, H-f)
IR (KBr) [cm ⁻¹]:	2919 (m), 2221 (m), 1759 (s), 1585 (m), 1212 (s) 1139 (m), 1096 (m), 835 (m)
MS:	309 (M ⁺ , 100), 179 (94), 102 (33), 76 (15)

***4-((4-Methoxyphenylazo)phenoxy)essigsäureethylester 32b***

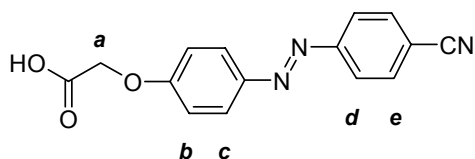
Ausbeute:	85% (32,89 mmol Ansatz)
Schmelzpunkt (DSC):	118°C

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) [ppm]:	1,31-1,35 (T, 3H, H-a); 4,29-4,34 (Q, 2H, H-b); 4,71 (S, 2H, H-c); 7,00-7,05 (M, 4H, H-d, H-g); 7,87-7,88 (M, 4H, H-e, H-f)
IR (KBr) [cm^{-1}]:	3427 (m), 2986 (w), 2840 (w), 2367 (w), 1760 (s), 1601 (m), 1581 (m), 1245 (s), 847 (m)
MS:	314 (M^+ , 100), 241 (2), 207 (5), 179 (27), 135 (16), 107 (38), 77 (11)

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von

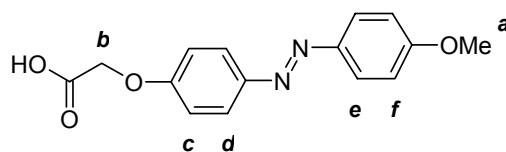
**4-((4-Cyanophenylazo)phenoxy)essigsäure 33a und
4-((4-Methoxyphenylazo)phenoxy)essigsäure 33b**

32a bzw. **32b** werden in einem Gemisch aus Wasser und Ethanol (350 mL/10 mmol, 50 v/v) unter Erhitzen gelöst, mit 0,95 eq. Kaliumhydroxid versetzt und unter Rückfluss gekocht. Während der sofort beginnenden Reaktion fällt das Carboxylat aus. Nach 6 h wird die Suspension auf RT abgekühlt und die doppelte Menge des eingesetzten Wassers zugegeben, um das Carboxylat zu lösen. Nicht abreagiertes Edukt wird durch eine Filtration über eine Por 4-Fritte abgetrennt. Das dunkelrote Filtrat wird anschließend mit konzentrierter Essigsäure auf einen pH-Wert von 4-5 eingestellt, wobei das Rohprodukt ausfällt. Nach 12 h im Kühlschrank ist die Fällung beendet. Das Rohprodukt wird abfiltriert, mit wenig Wasser nachgewaschen, im Vakuum getrocknet und aus Methanol umkristallisiert.



4-((4-Cyanophenylazo)phenoxy)essigsäure 33a

Ausbeute:	76% (4,54 g / 12,62 mmol)
Schmelzpunkt:	234-237°C
$^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6) [ppm]:	4,88 (S, 2H, H-a); 7,14-7,16 (D, 2H, H-b); 7,93-7,98 (D, 4H, H-c, H-e); 8,04-8,06 (2H, H-d)
IR (KBr) [cm^{-1}]:	3434 (m), 3038 (s), 2242 (m), 1770 (s), 1735 (m), 1601 (m), 1575 (m), 839 (m)
MS:	281 (M^+ , 100), 221 (5), 179 (19), 151 (61), 76 (3)



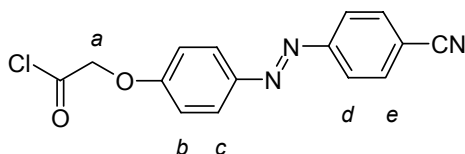
*4-((4-Methoxyphenylazo)phenoxy)essigsäure **33b***

Ausbeute:	74% (27,07 mmol Ansatz)
Schmelzpunkt (DSC):	198°C
¹ H-NMR (DMSO-d ₆) [ppm]:	3,68 (s, 3H, H-a); 4,84 (s, 2H, H-b); 7,02-7,04 (d, 4H, H-c, H-f); 7,93-7,98 (d, 4H, H-e, H-f)
IR (KBr) [cm ⁻¹]:	3449 (s), 2909(m), 1736 (m), 1704 (s), 1600 (s), 1580 (s), 1237 (s), 843 (m)
MS:	286 (M ⁺ , 100), 227 (2), 179 (10), 151 (46), 107 (76), 92 (27), 77 (23)

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von

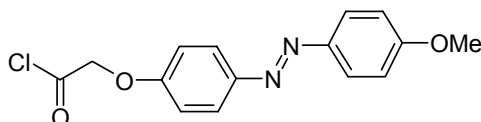
***4-((4-Cyanophenylazo)phenoxy)essigsäurechlorid **34a** und
4-((4-Methoxyphenylazo)phenoxy)essigsäurechlorid **34b*****

Die Carbonsäure **33a** bzw. **33b** wird in einem ausgeheizten Dreihalskolben, der mit einem Rückflusskühler und Hahn ausgestattet ist, in trockenem Toluol (70 mL/10 mmol) suspendiert und nach der Zugabe von 4 eq. Oxalylchlorid solange unter Rückfluss gesiedet (Stickstoffatmosphäre), bis eine klare dunkelrote Lösung entstanden ist. Um das überschüssige Oxalylchlorid zu entfernen, wird bis zur Trockne abdestilliert, wieder mit der gleichen Menge Toluol aufgefüllt und erneut abdestilliert. Dieser Vorgang wird zweimal wiederholt. Anschließend wird erneut mit Toluol aufgefüllt und mit einer äquimolaren Menge Kaliumcarbonat neutralisiert. Nach zweistündigem Kochen unter Rückfluss unter einer Stickstoffatmosphäre werden die Feststoffe mittels einer Schutzgasfritte abgetrennt. Die resultierende dunkelrote Lösung wird auf ca. 50°C erhitzt und mit ca. 60 mL trockenem Petrolether versetzt, bis ein feiner Niederschlag ausfällt. Die entstandene Suspension wird langsam auf RT abgekühlt und eine Woche im Eisschrank gelagert, um die Kristallisation des Produkts zu vervollständigen. Anschließend wird das Azobenzolsäurechlorid unter Schutzgas abfiltriert und am Hochvakuum in einer Trockenpistole getrocknet bzw. gelagert.



4-((4-Cyanophenylazo)phenoxy)essigsäurechlorid **34a**

Ausbeute:	73% (17,79 mmol Ansatz)
Schmelzpunkt:	106°C
IR (KBr) [cm ⁻¹]:	2905 (w), 1809 (s), 1586 (m), 976 (s), 850 (m)
MS:	299 (M ⁺ , 100), 236 (25), 169 (86), 102 (33), 77 (9)



4-((4-Methoxyphenylazo)phenoxy)essigsäurechlorid **34b**

Ausbeute:	83% (12,24 mmol Ansatz)
Schmelzpunkt:	74°C
IR (KBr) [cm ⁻¹]:	2968 (m), 1933 (m), 1812 (s), 1600 (m), 1580 (m), 1243 (s), 847 (m), 837 (m)
MS:	304 (M ⁺ , 100), 241 (8), 169 (9), 107 (25), 77 (6)

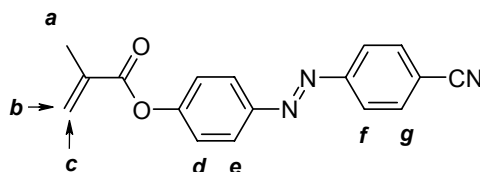
9.2.2 Phenoxy-Azobenzole für Untersuchungen des retardierenden Effekts

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von

4-((4-Cyanophenylazo)phenoxy)methacrylat CPAPMA **35** und 4-((4-Cyanophenylazo)phenoxy)methylpropionat CPAPMP **36**

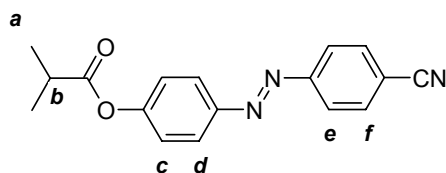
In einem ausgeheizten 500 mL Dreihalskolben wird **31a** in DCM (abs.) gelöst (200 mL/30 mmol) und 1,1 eq. Triethylamin (abs.) dazugegeben. Der Ansatz wird auf 0°C gekühlt und langsam 1,1 eq. Methacrylsäurechlorid (für die Darstellung von **35**) bzw. 2-Methylpropionylchlorid (**36**) dazu getropft. Nach 1 h wird das Eisbad entfernt und weitere 12 h bei RT gerührt. Die entstandenen Feststoffe werden abgetrennt und das Filtrat jeweils dreimal mit Natriumhydrogencarbonat und Wasser extrahiert. Die

vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet, abfiltriert und am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Das Rohprodukt wird aus Ethanol umkristallisiert.



4-((4-Cyanophenylazo)phenoxy)methacrylat **35**

Ausbeute:	53% (4,11 g / 14,20 mmol)
Schmelzpunkt:	117-120°C
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) [ppm]:	2,01-2,02 (s, 3H, H-a); 5,74 (s, 1H, H-b); 6,32 (s, 1H, H-c); 7,18-7,20 (d, 2H, H-d); 7,73-7,76 (d, 2H, H-g); 7,90-7,96 (m, 4H, H-e, H-f)
IR (KBr) [cm^{-1}]:	2963 (m), 2227 (s), 1734 (s), 1598 (s), 1498 (s), 1414 (m), 1136 (s), 954 (m), 850 (s)
MS:	291 (21, M^+), 177 (10), 118 (12), 102 (14), 69 (100)

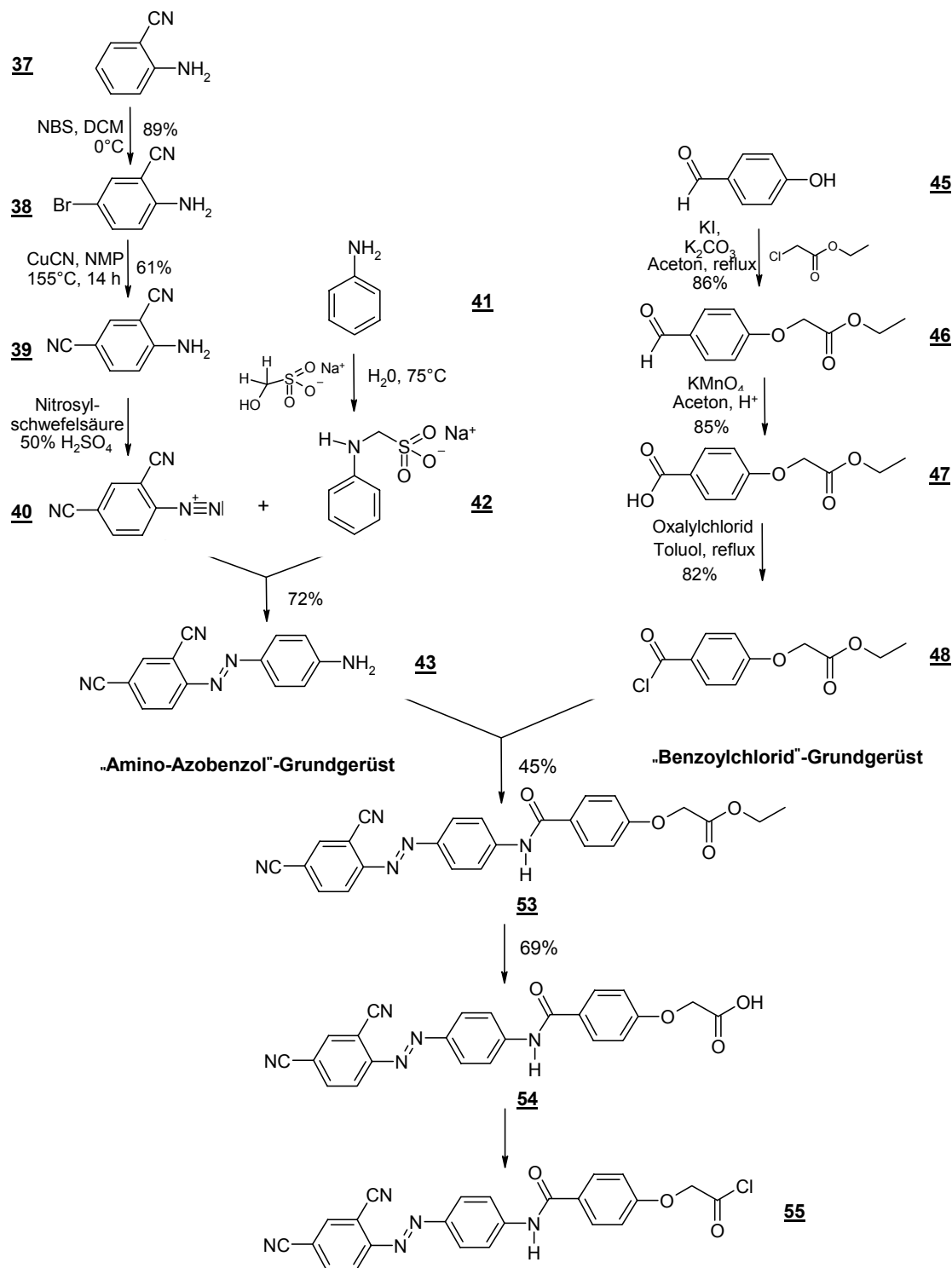


4-((4-Cyanophenylazo)phenoxy)methylpropionat **36**

Ausbeute:	79% (21,17 mmol / 6,17 g)
Schmelzpunkt:	81-82°C
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) [ppm]:	1,27 (s, 6H, H-a); 2,78 (s, 1H, H-b); 7,12-7,22 (m, 2H, H-c); 7,39-7,44 (m, 2H, H-f); 7,70-7,75 (m, 2H, H-d); 7,89-7,94 (m, 2H, H-e)
IR (KBr) [cm^{-1}]:	2974 (m), 2224 (s), 1763 (s), 1587 (m), 1494 (s), 1083 (s), 870 (m), 844 (s), 559 (s)
MS:	293 (22, M^+), 223 (100), 121 (82), 93 (41), 71 (65)

9.3 Synthese des Amino-Azobenzol-Dreikernchromophors

Für die Darstellung des Amino-Azobenzol-Dreikernchromophors **54** werden die beiden „Amino-Azobenzol“- und „Benzoylchlorid“-Grundgerüste **43** bzw. **47** synthetisiert und anschließend miteinander verknüpft. Zum besseren Verständnis zeigt Schema 9-1 die einzelnen Stufen der Synthese.

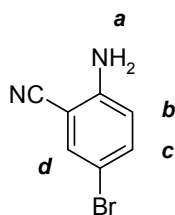


Schema 9-1: Syntheseweg zur Darstellung des Amino-Azobenzol-Dreikernchromophors **55**

9.3.1 „Amino-Azobenzol“-Grundgerüst

2-Amino-5-Brombenzonitril 38

Unter einer Stickstoffatmosphäre werden in einem 1000 mL Dreihalskolben 100 g (0,85 mol) 2-Aminobenzonitril 37 vorgelegt, in 500 mL DCM (abs.) gelöst und auf -15°C abgekühlt. Danach werden 149,2 g (0,84 mol) N-Bromsuccinimid in kleinen Portionen zugegeben, wobei die Temperatur 0°C nicht übersteigen darf. Nach beendeter Zugabe wird die Reaktionsmischung weitere 90 min bei 0°C gerührt und anschließend erneut auf -15°C abgekühlt. Das ausgefallene, farblose Succinimid wird sofort abfiltriert und mit eiskaltem DCM nachgewaschen. Zur weiteren Aufreinigung wird der Rückstand in 400 mL Wasser aufgeschlämmt, abfiltriert und in 300 mL DCM aufgenommen. Die organische Phase wird dreimal gegen Wasser ausgeschüttelt, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgetrennt. Zurück bleibt das hell-beige Produkt 38, das ohne weitere Aufreinigung in den folgenden Reaktionsschritten eingesetzt werden kann.



2-Amino-5-Brombenzonitril 38

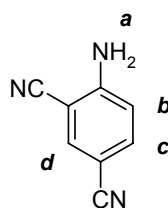
Ausbeute:	89% (148,9 g / 0,76 mol)
Schmelzpunkt:	94-96°C
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) [ppm]:	4,46 (D, 2H, H-a); 6,63-6,65 (D, 1H, H-b), 7,39-7,42 (D, 1-H, H-c); 7,49 (D, 1H,H-d)
IR (KBr) [cm^{-1}]:	3436 (s), 3353 (s), 2219 (s), 1768 (m), 1633 (s), 1560 (m), 1154(m), 887 (m), 829 (s)
MS:	198 (100), 197 (32, M^+), 196 (100), 169 (12), 142 (2), 117 (55), 90 (57)

2,4-Dicyanoanilin 39

Es wurden zwei verschiedene Reaktionswege getestet:

i) In einem 250 mL Dreihalskolben werden 20 g (0,080 mol) 2,4-Dibromanilin in 150 mL DMF (abs.) gelöst und 35 g (0,4 mol) Kupfer(I)cyanid dazugegeben. Die Suspension wird 21 h bei 120°C gerührt und anschließend in 400 mL 10%-ige Natriumcyanid-Lösung geschüttet. Nach dem Abkühlen auf RT wird die wässrige Reaktionslösung achtmal mit Essigsäureethylester extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden anschließend jeweils zweimal mit Wasser und gesättigter NaCl-Lösung extrahiert, über Natriumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Das erhaltene braune Rohprodukt wird säulenchromatographisch mit einem Essigsäureethylester/Cyclohexan-Laufmittelgemisch (1/3, v/v) an Kieselgel aufgereinigt. Es resultiert ein beiger Feststoff.

Ausbeute: 16% (1,83 g / 12,8 mmol)

**2,4-Dicyanoanilin 39**

Ausbeute: 16% (1,83 g / 12,8 mmol)

Schmelzpunkt 193°C

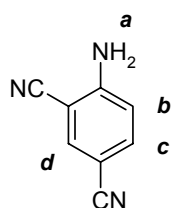
¹H-NMR (Aceton-d₆) [ppm]: 6,40 (S, 2H, H-a); 7,04-7,08 (D, 1H, H-b); 7,54-7,58 (D, 1H, H-c); 7,82-7,87 (D, 1H, H-d)

IR (KBr) [cm⁻¹]: 3364 (m), 2920 (m), 2216 (s), 1636 (s), 1603 (s), 1169 (m), 911 (s), 827 (s), 688 (m)

MS: 143 (M⁺, 100), 116 (22), 89 (4), 76 (6)

ii) 50 g (0,254 mol) **38** werden in einem 1000 mL Dreihalskolben in 120 mL N-Methylpyrrolidon gelöst und 34,10 g (0,381 mol) Kupfer(I)cyanid dazugegeben. Die Suspension wird 12 h bei 155°C gerührt und auf RT abgekühlt. Anschließend wird die Reaktionslösung unter Rühren in ein Becherglas mit 250 g Eis und 250 mL konzentrierter Ammoniaklösung gegeben (KPG-Rührer) und der entstehende gelb-grüne Niederschlag abfiltriert. Dieser wird nochmals in 100 mL Ammoniaklösung und 300 mL Wasser suspendiert und erneut abfiltriert. Der Vorgang wird dreimal wiederholt und der

Filterkuchen im Vakuum getrocknet. Das Rohprodukt wird in 300 mL Dioxan unter Rückfluss und Rühren 2 h gekocht und abfiltriert. Der schwarze Rückstand wird verworfen und das Filtrat über eine 3 cm dicke Alox B-Schicht (Por 3-Glasfritte) gegeben und mit 300 mL Dioxan nachgewaschen. Die gelbe Lösung wird am Rotationsverdampfer bis zur Trockne eingengt und der resultierende gelb-braune Feststoff fein gemahlen. Anschließend wird das trockene Rohprodukt dreimal in Toluol bei RT aufgeschlämmt und abfiltriert, um eventuell noch vorhandenes Edukt abzutrennen. Der getrocknete Filterkuchen wird dreimal aus 1,2-Dichlorbenzol umkristallisiert. Es resultiert ein gelb-brauner Feststoff.

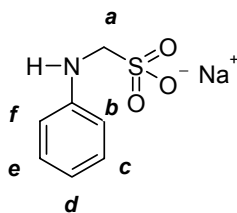


***2,4-Dicyanoanilin* 39**

Ausbeute:	61% (22,1 g)
Schmelzpunkt	192-193°C
$^1\text{H-NMR}$ (Aceton- d_6) [ppm]:	6,44 (S, 2H, H-a); 7,00-7,02 (D, 1H, H-b); 7,60-7,62 (D, 1H, H-c); 7,88-7,90 (D, 1H, H-d)
IR (KBr) [cm^{-1}]:	3369 (m), 2925 (m), 2217 (s), 1635 (s), 1606 (s), 1168 (m), 910 (s), 827 (s), 689 (m)
MS:	143 (M^+ , 100), 116 (28), 89 (7), 76 (2)

***Phenylaminomethansulfonat-Natriumsalz* 42**

In einem 250 mL Kolben werden 6,8 mL (75 mmol) Anilin 41 sowie 10,0 g (75 mmol) Natriumformaldehydhydrogensulfit in 40 mL Wasser (dest.) vereinigt und die Temperatur unter Rühren langsam auf 75°C erhöht. Ab ca. 55°C löst sich das Natriumformaldehydhydrogensulfit und beginnt mit dem Anilin zu reagieren. Es wird weitere 30 min gerührt, danach die Heizplatte entfernt und abgekühlt. Bei RT kristallisiert das Produkt als farbloser Niederschlag aus, die Kristallisation wird über Nacht im Kühlschrank vervollständigt. Das Produkt wird abfiltriert, mit wenig Diethylether nachgewaschen und im Vakuum getrocknet.



*Phenylaminomethansulfonat-Natriumsalz **42***

Ausbeute: 78 % (12,2 g / 58,50 mmol)

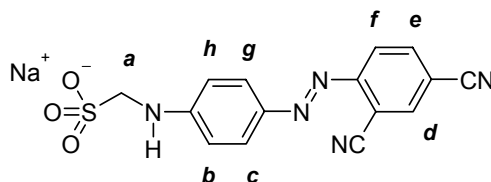
Schmelzpunkt (DSC): 102°C

¹H-NMR (DMSO-d₆) [ppm]: 3,81 (S, 2H, H-a); 6,35-6,50 (T, 2H, H-b, H-f), 6,67-6,68 (T, 1H, H-d); 6,99-7,04 (T, 2H, H-c, H-e)

*4-(2,4-Dicyanophenylazo)phenylaminomethansulfonat-Natriumsalz **44***

0,5 g (3,49 mmol) 2,4-Dicyanoanilin **39** werden in 4,7 mL halbkonzentrierter Schwefelsäure suspendiert und auf 0°C abgekühlt. 0,60 mL (3,6 mmol) Nitrosylschwefelsäure werden langsam dazu getropft. Nach 60 min Rühren wird zu der gelben Lösung eine Spatelspitze Harnstoff gegeben, um überschüssige salpetrige Säure zu entfernen.

0,65 g Phenylaminomethansulfonat-Natriumsalz **42** werden in 10 mL Wasser (dest.) gelöst, die Lösung auf ca. -5°C abgekühlt und die zuvor hergestellte Diazoniumsalz-Lösung unter Temperatur- sowie pH-Wert-Kontrolle langsam dazugetropft. Die Temperatur darf 0°C nicht übersteigen. Der pH-Wert wird mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung im Bereich 5-7 gehalten. Nach Beendigung der Zugabe wird die Suspension noch 1 h bei 0°C und weitere 3 h bei RT gerührt. Anschließend wird die Reaktionsmischung auf 65°C temperiert und das Produkt mittels Zugabe von Natriumchlorid (ca. 28 g/100 mL) ausgesalzen. Mit dem Abkühlen beginnt der Feststoff auszufallen. Nach 12 h bei RT wird das ausgefallene Produkt abfiltriert, mit wenig Eiswasser gewaschen und getrocknet.



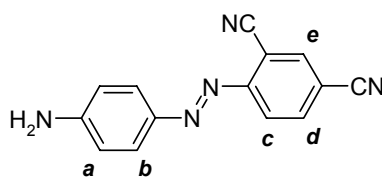
*4-(2,4-Dicyanophenylazo)phenylaminomethansulfonat-Natriumsalz **44***

Ausbeute: 130% (1,54 g / 4,54mmol; im Produkt sind noch Natriumchloridreste vorhanden)

Schmelzpunkt: 99°C
¹H-NMR (DMSO-d₆) [ppm]: 5,28 (D, 1H, H-a); 6,78-6,81 (D, 2H, H-b, H-h); 7,72-7,74 (D, 2H, H-c, H-g); 8,02-8,06 (2H, D, H-e, H-f), 8,34 (1H, D, H-d)
IR (KBr) [cm⁻¹]: 3316 (s), 2232 (s), 1609 (m), 1186 (m), 846 (m), 556 (w)

4-(2,4-Dicyanophenylazo)anilin 43 durch die Abspaltung der Schutzgruppe von 44

1 g (2,75 mmol) 44 wird in 50 mL Wasser gelöst, der pH-Wert mit konzentrierter Essigsäure auf pH=4 eingestellt und gerührt. Nach wenigen Minuten beginnt das Produkt auszufallen. Um die Reaktion zu vervollständigen, wird die Suspension langsam auf 90°C erhitzt und weitere 24 h gerührt. Nach dem Abkühlen auf RT wird die Reaktionsmischung 24 h in den Kühlschrank gestellt, das tiefrote Produkt abfiltriert und getrocknet.



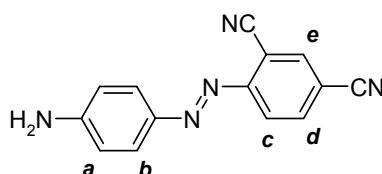
4-(2,4-Dicyanophenylazo)anilin 43

Ausbeute: 72% (0,49 g / 1,98 mmol)
Schmelzpunkt 150-151°C
¹H-NMR (DMSO-d₆) [ppm]: 6,69-6,72 (D, 2H, H-a); 7,73-7,76 (D, 2H, H-b); 7,84-7,88 (D, H-d); 8,14-8,16 (D, 1H, H-e); 8,50 (S, 1H, H-c)
MS: 247 (32, M⁺), 191 (40), 161 (32), 143 (100), 121 (30), 77 (24)

4-(2,4-Dicyanophenylazo)anilin 43 durch eine Azokupplung von 39 mit Anilin

5,0 g (34,97 mmol) 39 werden in einer auf 0°C gekühlten Mischung aus 24 mL H₂SO₄ (96%) sowie 24 mL destilliertem Wasser suspendiert und die Temperatur des Reaktionsgemisches mittels eines Eis-/Kochsalzbades auf 0°C gesenkt. 5,8 mL (36,5 mmol) Nitrosylschwefelsäure (40% in H₂SO₄) werden langsam unter Rühren in die Mischung getropft, wobei die Temperatur unter 5°C gehalten wird. Nach Beendigung der

Zugabe wird noch 30 min bei ca. 5°C und weitere 90 min bei RT gerührt, bevor soviel Harnstoff zugegeben wird, bis keine Gasentwicklung mehr beobachtet wird. Die frisch hergestellte Diazoniumsalzlösung wird bei ca. -5°C langsam in ein Gemisch von 3,16 mL Anilin (34,65 mmol; 3,23 g), 24 mL 96%-ige Schwefelsäure und 24 mL Wasser (dest.) getropft, wobei die Temperatur 0°C nicht übersteigen darf. Nach Beendigung der Zugabe wird solange bei RT gerührt, bis der Anilin-Feststoff verschwunden ist und sich die Reaktionslösung dunkelrot gefärbt hat (ca. 2 h). Danach wird eine weitere Stunde bei RT gerührt. Anschließend wird der pH-Wert mit gesättigter Soda-Lösung auf ca. 5,5 eingestellt, der resultierende rote Feststoff abgesaugt und im Vakuum getrocknet. Das Produkt wird abschließend säulenchromatographisch an Kieselgel aufgereinigt (Laufmittelgemisch EE/Cyclohexan 3:1).



4-(2,4-Dicyanophenylazo)anilin **43**

Ausbeute:	19% (1,6 g / 6,64 mmol)
Schmelzpunkt	151°C
¹ H-NMR (DMSO-d ₆) [ppm]:	6,73-6,76 (D, 2H, H-a); 7,77-7,79 (D, 2H, H-b); 7,86-7,87 (D, H-d); 8,15-8,16 (D, 1H, H-e); 8,57 (S, 1H, H-c)
MS:	247 (25, M ⁺), 191 (48), 161 (30), 143 (100), 121 (36), 97 (39), 77 (29)

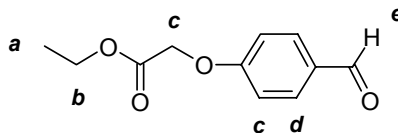
9.3.2 „Benzoylchlorid“-Grundgerüst

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von

4-(Ethoxycarbonylmethoxy)benzaldehyd **46** und 4-(tert.-Butoxycarbonylmethoxy)benzaldehyd **50**

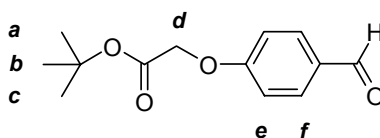
Para-Hydroxybenzaldehyd **45** wird in Aceton gelöst (100 mL/10 mmol) und mit 1,5 eq. Kaliumcarbonat, ½ eq. Kaliumiodid sowie 1,1 eq. Essigsäureethylester bzw. Chloressigsäure-tert.-butylester versetzt. Die Suspension wird 12 h unter Rückfluss gerührt, danach heiß filtriert und der Filterkuchen wird solange mit Aceton gewaschen, bis die Feststoffe farblos sind. Das Filtrat wird am Rotationsverdampfer bis zur Trockne eingengt. Das

Rohprodukt von **46** wird im Hochvakuum fraktioniert destilliert. Das farblose Produkt wird bei 5×10^{-3} mbar und 220°C isoliert. Die Flüssigkeit kristallisiert im Kühlschrank aus, während **50** zur Aufreinigung aus Ethanol umkristallisiert wird.



4-(Ethoxycarbonylmethoxy)benzaldehyd **46**

Ausbeute:	86% (15,8 g / 70,43 mmol)
Schmelzpunkt	154°C
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) [ppm]:	1,28-1,32 (T, 3H, H-a); 4,26-4,31 (Q, 2H, H-b); 4,71 (S, 2H, H-c); 6,99-7,00 (D, 2H, H-c); 7,83- 7,86 (D, 2H, H-d); 9,90 (S, 1H, H-e)
IR (KBr) [cm^{-1}]:	2983 (w), 1753 (m), 1685 (s), 1597 (s), 1580 (m), 1195 (m), 1158 (m), 831 (m)
MS:	208 (M^+ , 100), 135 (75), 105 (39), 77 (26)

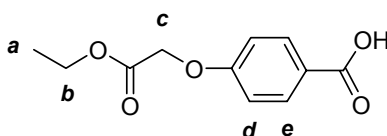


4-(tert.-Butoxycarbonylmethoxy)benzaldehyd **50**

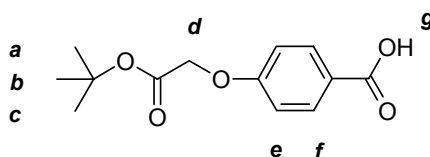
Ausbeute:	90% (0,123 mol Ansatz)
Schmelzpunkt	$60-61^\circ\text{C}$
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) [ppm]:	1,49 (S, 9H, H-a, H-b, H-c); 4,60 (S, 2H, H-d), 6,94-6,96 (D, 2H, H-e); 8,06-8,09 (D, 2H, H-f)
IR (KBr) [cm^{-1}]:	2977 (s), 2838 (s), 2751 (m), 1748 (s), 1672 (s), 1509 (m), 1168 (s), 809 (m), 610 (m)
MS:	236 (M^+ , 100), 180 (47), 135 (100), 105 (24), 95 (4), 76 (7)

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von**4-(Ethoxycarbonylmethoxy)benzoesäure 47 und
4-(tert.-Butoxycarbonylmethoxy)benzoesäure 51**

46 bzw. **50** wird in Aceton gelöst (100 mL/2,5 mmol) und 1,1 eq. Natriumsulfat dazugegeben. Eine Lösung von 1 eq. Kaliumpermanganat in Aceton (30 mL/2,5 mmol) wird langsam unter Rühren in die Suspension getropft und weitere 2 h bei RT gerührt. Anschließend werden die Feststoffe abgetrennt und das Filtrat mit Wasser gewaschen. Die wässrige Phase wird mit konzentrierter Essigsäure auf einen pH-Wert von 4-5 eingestellt, wobei das Produkt **47** bzw. **51** ausfällt. Der farblose Feststoff wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

**4-(Ethoxycarbonylmethoxy)benzoesäure 47**

Ausbeute:	85% (0,45 g / 2,04 mmol)
Schmelzpunkt	144-145°C
¹ H-NMR (CDCl ₃) [ppm]:	1,30-1,34 (T, 3H, H-a); 4,28-4,34 (Q, 2H, H-b); 4,71 (S, 2H, H-c); 6,97-6,99 (D, 2H, H-d); 8,09- 8,11 (D, 2H, H-e)
IR (KBr) [cm ⁻¹]:	3074 (m), 2912 (m), 1761 (s), 1671 (s), 1604 (s), 1580 (m), 1168 (m), 936 (m), 845 (m)
MS:	224 (M ⁺ , 100), 151 (100), 121 (45), 93 (4)

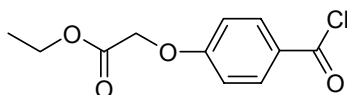
**4-(tert.-Butoxycarbonylmethoxy)benzoesäure 51**

Ausbeute:	89% (0,54 g / 2,14 mmol)
Schmelzpunkt	117°C

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) [ppm]:	1,49 (S, 9H, H-a, H-b, H-c); 4,61 (S, 2H, H-d), 6,99-7,02 (D, 2H, H-e); 7,83-7,86 (D, 2H, H-f); 9,90 (S, 1H, H-g)
IR (KBr) [cm^{-1}]:	2984 (s), 2670 (s), 2545 (m), 1746 (s), 1678 (s), 1607 (s), 1580 (s), 1156 (s), 1066 (m), 851 (m)
MS:	252 (M^+ , 100), 196 (55), 151 (100), 121 (32), 93 (7), 76 (9)

4-(Ethoxycarbonylmethoxy)benzoesäurechlorid 48

In einem ausgeheizten 25 mL Schlenkkolben werden 6,2 g (27,65 mmol) 4-(Ethoxycarbonylmethoxy)benzoesäure in 10 mL Toluol (abs.) suspendiert, 4,82 mL (55,30 mmol) Oxalylchlorid langsam hinzugegeben und die Apparatur mit einem Rückflusskühler versehen. Der Ansatz wird 2 h bei RT gerührt, bis keine Gasentwicklung mehr auftritt. Danach wird weitere 2 h unter Rückfluss gerührt. Die entstandene gelbliche Lösung wird zur Aufreinigung fraktioniert destilliert. Das farblose Produkt wird bei $1,25 \times 10^{-2}$ mbar und 190°C Ölbadtemperatur erhalten. Im Kühlschrank kristallisiert die Flüssigkeit aus. Die Lagerung erfolgt unter einer Argonatmosphäre im Kühlschrank.



4-(Ethoxycarbonylmethoxy)benzoesäurechlorid 48

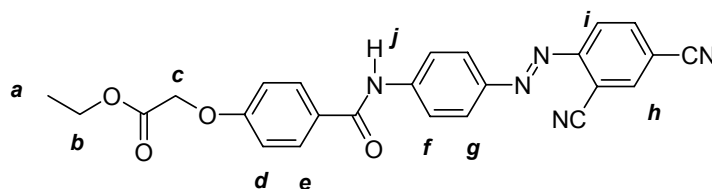
Ausbeute:	82% (5,6 g / 22,67 mmol)
Schmelzpunkt	117°C
IR (KBr) [cm^{-1}]:	3074 (m), 2912 (m), 1792 (s), 1598 (s), 1582 (m), 848 (m)

9.3.3 Verknüpfung der beiden Grundgerüste

4-(4-((2,4-Dicyanophenylazo)phenyl)carbamoyl)phenoxyessigsäureethylester 53

6,45 g (26,60 mmol) 4-(Ethoxycarbonylmethoxy)benzoesäurechlorid **48** werden unter einer Schutzgasatmosphäre in 15 mL Dioxan (abs.) gelöst, über eine Kanüle in eine Suspension aus 4,70 g (19,0 mmol) 4-(2,4-Dicyanophenylazo)anilin **43** in 85 mL Dioxan

(abs.) getropft und bei RT gerührt. Der Fortgang der Reaktion wird mittels Dünnschichtchromatographie (Laufmittel: Essigsäureethylester/Petrolether 2:1) verfolgt. Nach Beendigung der Reaktion (nach ca. 48 h) wird die Mischung in 250 mL Wasser gegeben, der ausgefallene Feststoff abfiltriert und getrocknet. Zur Aufreinigung wird zweimal aus Dioxan umkristallisiert.

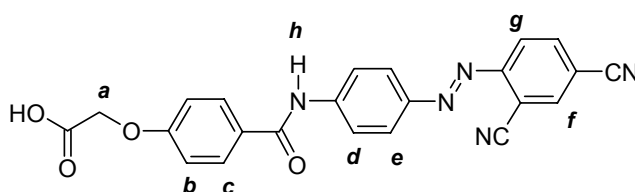


4-(4-((2,4-Dicyanophenylazo)phenyl)carbamoyl)phenoxyessigsäureethylester 53

Ausbeute:	45 % (3,90 g / 11,97 mmol)
Schmelzpunkt	179°C
$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6) [ppm]:	1,30-1,34 (3H, T, H-a); 4,27-4,32 (2H, Q, H-b); 4,72 (2H, S, H-c); 7,18 (2H, H-d); 7,99-8,20 (9H, M, H-e, H-f, H-g; H-h, H-i); 10,60 (1H, S, H-j)
IR (KBr) [cm^{-1}]:	2922 (s), 1762 (s), 1586 (m), 842 (s), 588 (m)
MS:	403 (73, M^+), 298 (28), 207 (100), 179 (14), 149 (4), 121 (13), 77 (15)

4-(4-((2,4-Dicyanophenylazo)phenyl)carbamoyl)phenoxyessigsäure 54

2,6 g (5,73 mmol) 53 werden in einer Mischung aus 500 mL THF und 100 mL Wasser (dest.) gelöst und 480 mg (5,69 mmol) Kaliumhydroxid dazugegeben. Die rote Lösung färbt sich dunkelblau, wird nach 48 h am Rotationsverdampfer vom THF befreit und auf 300 mL Wasser gegeben. Anschließend wird mit konzentrierter Essigsäure ein pH-Wert von 4-5 eingestellt, wobei das entstandene Carboxylat protoniert wird und die resultierende Carbonsäure vollständig ausfällt. Der Kolben wird über Nacht in den Kühlschrank gestellt, um die Fällung zu vervollständigen. Anschließend wird der rote Feststoff abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

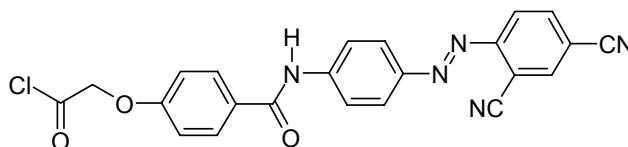


4-(4-((2,4-Dicyanophenylazo)phenyl)carbamoyl)phenoxyessigsäure 54

Ausbeute:	69 % (1,68 g)
Schmelzpunkt	228°C
¹ H-NMR (DMSO-d ₆) [ppm]:	4,84 (S, 2H, H-a); 7,12-7,14 (D, 2H, H-b); 8,01-8,16 (M, 7H, H-c, H-d, H-e, H-f); 10,67 (S, 1H, H-h)
IR (KBr) [cm ⁻¹]:	3346 (s), 2234 (s), 1676 (s), 1598 (m), 842 (s), 588 (m)
MS:	425 (21, M ⁺), 367 (17), 179 (100), 143 (55), 121 (87), 92 (16), 77 (5)

4-(4-((2,4-Dicyanophenylazo)phenyl)carbamoyl)phenoxyessigsäurechlorid 55

0,4 g (0,9 mmol) 54 werden in einem Dreihalskolben, der mit einem Rückflusskühler und Hahn ausgestattet ist, in 40 mL Toluol (abs.) suspendiert, 0,32 mL (3,6 mmol) Oxalylchlorid und 3 Tropfen DMF als Katalysator dazugegeben. Die Suspension wird 2 h bei RT gerührt und anschließend 6 h unter Rühren und Rückfluss gekocht, bis eine klare rote Lösung entstanden ist. Um das überschüssige Oxalylchlorid zu entfernen, wird bis zur Trockne abdestilliert, wieder mit Toluol aufgefüllt und erneut abdestilliert. Dieser Vorgang wird dreimal wiederholt. Anschließend wird erneut mit Toluol aufgefüllt und 4 eq. Kaliumcarbonat dazugegeben, um die Reaktionslösung zu neutralisieren. Nach zweistündigem Kochen unter Rückfluss unter einer Stickstoffatmosphäre werden die Feststoffe mittels einer Schutzgasfritte abgetrennt. Die resultierende dunkelrote Lösung wird auf ca. 50°C erhitzt und solange mit trockenem Petrolether versetzt bis ein feiner Niederschlag ausfällt.



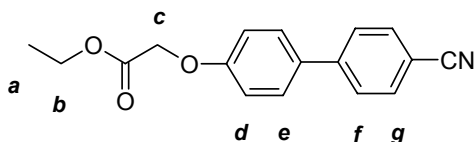
4-(4-((2,4-Dicyanophenylazo)phenyl)carbamoyl)phenoxyessigsäurechlorid 55

Aufgrund der geringen Menge wurde das Produkt aus dem Kolben entfernt und sofort in die polymeranaloge Umsetzung eingesetzt. Aus diesem Grund war eine Charakterisierung nicht möglich.

9.4 Synthese der Biphenyleinheit und Vorstufen

4-(4-Cyanobiphenyloxy)essigsäureethylester 57

Die Synthese erfolgt in Anlehnung an **32a** bzw. **32b** (siehe 9.2.1, Seite 156). Das farblose Rohprodukt wird aus Ethanol umkristallisiert.

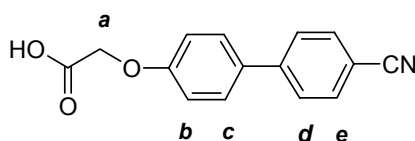


4-(4-Cyanobiphenyloxy)essigsäureethylester 57

Ausbeute:	89% (12,81 mmol Ansatz)
Schmelzpunkt:	94-96°C
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) [ppm]:	1,25-1,34 (T, 3H, H-a); 4,28-4,33 (Q, 2H, H-b); 4,69 (S, 2H, H-c); 6,96-7,08 (D, 2H, H-d); 7,52- 7,59 (D, 2H, H-e); 7,62-7,67 (D, 2H, H-g); 7,68-7,75 (D, 2H, H-f)
IR (KBr) [cm^{-1}]:	2909 (w), 2224 (s), 1751 (s), 1603 (s), 1217 (s), 823 (m)
MS:	281 (M^+ , 100), 209 (19), 178 (19), 151 (7)

4-(4-Cyanobiphenyloxy)essigsäure 58

Die Synthese erfolgt in Anlehnung an **33a** bzw. **33b** (siehe 9.2.1, Seite 156). Zur Aufreinigung wird aus Ethanol umkristallisiert.

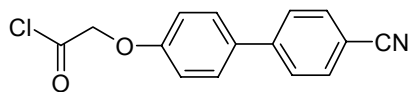


4-(4-Cyanobiphenyloxy)essigsäure 58

Ausbeute:	73% (1,78 mmol Ansatz)
Schmelzpunkt:	192-194°C
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) [ppm]:	4,75 (S, 2H, H-a); 7,03-7,06 (D, 2H, H-b); 7,70- 7,72 (D, 2H, H-e); 7,68-7,75 (Q, 4H, H-c, H-d)
IR (KBr) [cm^{-1}]:	2904 (m), 2230 (s), 1738 (s), 1606 (m), 823 (m)
MS:	253 (M^+ , 100), 194 (29), 140 (15)

4-(4-Cyanobiphenyloxy)essigsäurechlorid 59

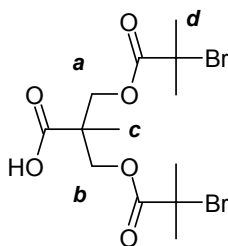
Die Synthese erfolgt in Anlehnung an **34a** bzw. **34b** (siehe 9.2.1, Seite 156).

**4-(4-Cyanobiphenyloxy)essigsäurechlorid 59**

Ausbeute:	58% (6,7 mmol Ansatz)
Schmelzpunkt:	96-98°C
IR (KBr) [cm ⁻¹]:	2931 (w), 2223 (s), 1887 (m), 1607 (m), 818 (s)
MS:	271 (M ⁺ , 100), 208 (48), 151 (14)

9.5 Synthese ATRP-Sterninitiatoren**9.5.1 Vorstufen zu den Sterninitiatoren****Bis-(2-Brom-2-methylpropionyl)propionsäure 64 (AB₂-Einheit)**

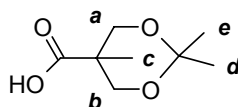
15,0 g (0,112 mol) Bis-(hydroxymethyl)propionsäure **62** werden in 400 mL DCM (abs.) unter einer Stickstoffatmosphäre gelöst, 38,8 mL (0,280 mol) Triethylamin dazugegeben, auf 0°C abgekühlt und langsam 33,17 mL (0,268 mol) Bromisobuttersäurebromid **63** zugetropft. Der Ansatz wird 1 h bei 0°C und danach weitere 12 h bei RT gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt, der Rückstand in Diethylether aufgenommen und filtriert, um das entstandene Ammoniumbromid abzutrennen. Das Filtrat wird erneut einrotiert. Es resultiert ein gelbliches, viskoses Öl, das in auf ca. 35°C temperiertem Wasser aufgenommen und mit Diethylether extrahiert wird. Dieser Vorgang wird insgesamt dreimal durchgeführt. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet, abfiltriert und am Rotationsverdampfer eingengt. Durch die dosierte Zugabe von Petrolether wird das Produkt ausgefällt. Der farblose Niederschlag wird abfiltriert, getrocknet und aus Petrolether umkristallisiert.

**Bis-(2-Brom-2-methylpropionyl)propionsäure 64**

Ausbeute:	53% (24,0 g / 59,36 mmol)
Schmelzpunkt:	82°C
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) [ppm]:	1,39 (s, 3H, H-c); 1,92 (s, 12, H-d); 4,33-4,36 (d, 2H, H-a); 4,40-4,43 (d, 2H, H-b)
IR (KBr) [cm^{-1}]:	3451 (m), 2978 (s), 1734 (s), 1469 (m), 1165 (m), 1110 (m), 930 (m)
MS:	432 (M^+ , 0,5), 335 (51), 267 (95), 185 (92), 123 (54), 99 (22), 69 (100)

Bis-(2,2'-propyldioxymethyl)propionsäure 66

10 g (74,6 mmol) Bis-(Hydroxymethyl)propionsäure 62 werden in 50 mL Aceton suspendiert und 9,78 mL (111,8 mmol) Dimethoxypropan dazugetroffen. Als Katalysator werden 0,3 g p-Toluolsulfonsäure zu der Suspension gegeben und die Reaktionsmischung 24 h bei RT gerührt. Danach werden wenige Tropfen einer ethanolischen Ammoniaklösung (25%, 1/1 v/v) zugegeben, die Lösung zur Aufarbeitung in 300 mL DCM aufgenommen und zweimal gegen Wasser extrahiert. Die organische Phase wird getrocknet und am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Zurück bleibt ein farbloser Feststoff.

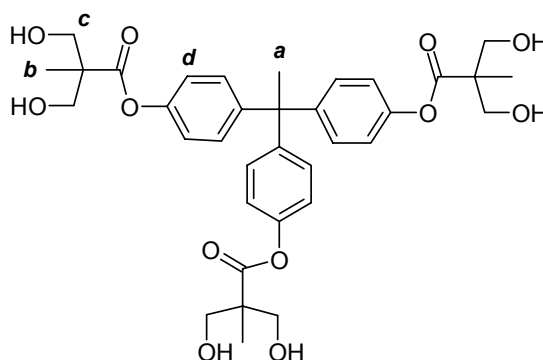
***Bis(2,2'-propyldioxymethyl)propionsäure 66***

Ausbeute:	76 % (9,8 g / 56,70 mmol)
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) [ppm]:	1,22 (s, 3H, H-c); 1,41 (s, 3H, H-e); 1,45 (s, 3H, H-d); 3,66-3,69 (d, 2H, H-a); 4,18-4,21 (d, 2H, H-b)
IR (KBr) [cm^{-1}]:	3200 (s), 2854 (m), 1125 (s)
MS:	174 (M^+), 159, 144, 116, 99, 86, 71

12-Arm-Initiator-Precursor 67

2,50 g (8,16 mmol) 1,1,1-Tris-(4-hydroxyphenyl)ethan 65 sowie 4,54 g (26,11 mmol) Bis-(2,2'-propyldioxymethyl)propionsäure 66 werden in 25 mL DCM suspendiert.

Anschließend werden 6,73 g (32,64 mmol) DCC und 1,40 g DPTS-Salz²⁴ zugegeben. Die Reaktionsmischung wird bei RT gerührt und der Reaktionsfortschritt dünnschichtchromatographisch (Laufmittel PE/DE 1:1) verfolgt. Nach vollständiger Umsetzung (ca. 48 h) werden die Feststoffe abfiltriert, mit wenig DCM gewaschen und das Filtrat am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Das resultierende gelbe Öl wird säulenchromatographisch an Kieselgel aufgereinigt und im Hochvakuum getrocknet. Zum Entschützen wird der erhaltene farblose, glasige Feststoff in 30 mL THF gelöst und 10 mL 2N Salzsäure in die Lösung getropft. Nach 12 h werden die Flüssigkeiten am Rotationsverdampfer eingeeengt, bis ein farbloser Feststoff ausfällt. Zur Vervollständigung der Fällung wird die Produktsuspension 5 Tage im Kühlschrank gelagert und anschließend abfiltriert.



12-Arm-Initiator-Precursor **67**

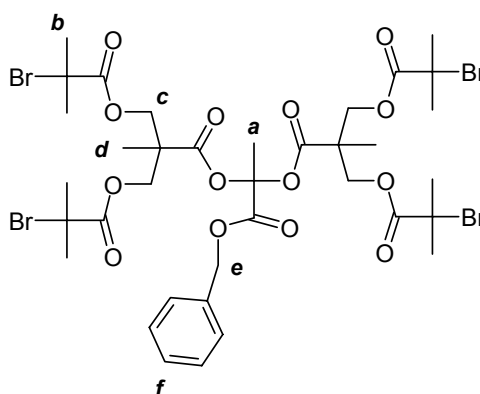
Laufmittel für Chromatographie:	Petrolether/Essigsäureethylester 1:1
Ausbeute:	78% (8,16 mmol Ansatz)
Schmelzpunkt (DSC)	141°C
¹ H-NMR (CDCl ₃) [ppm]:	1,17 (s, 9 H, H-b); 2,12 (s, 3H, H-a); 3,49-3,65 (M, 12H, H-c); 6,99-7,05 (M, 12H, H-d)
IR (KBr) [cm ⁻¹]:	3375 (s), 2943 (m), 1745 (s), 1504 (s), 1468 (m), 1205 (s), 1171 (s), 1111 (m), 899 (w), 571 (w)

²⁴ Das DPTS-Salz wurde von Dipl.-Chem. Martin Schnitter aus unserer Arbeitsgruppe zur Verfügung gestellt.

9.5.2 Sterninitiatoren

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von 69, 70 und 71

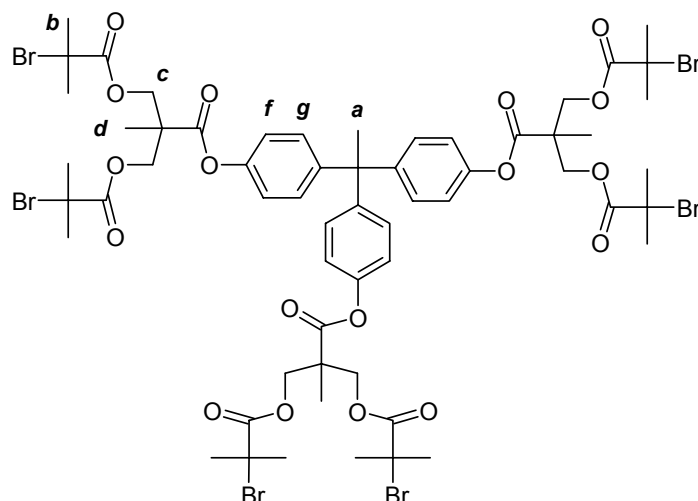
1 eq. des entsprechenden Precursors²⁵ (68, 65 bzw. 67) wird mit einem 1,15-fachen Überschuss 64 bezogen auf die Anzahl der OH-Funktionalitäten des Initiator-kerns in möglichst wenig DCM (abs.) suspendiert und 0,6 eq. DPTS-Salz sowie ein 1,5-facher Überschuss DCC bezogen auf die Anzahl der OH-Funktionalitäten des Initiator-kerns dazugegeben. Nach erfolgter Zugabe beginnt Harnstoff als Nebenprodukt auszufallen. Der Fortgang der Reaktion wird dünnschichtchromatographisch kontrolliert. Nach vollständiger Umsetzung wird der Harnstoff abfiltriert und das Rohprodukt am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Die gelbe, viskose Flüssigkeit wird säulenchromatographisch an Kieselgel aufgereinigt und im Hochvakuum getrocknet.



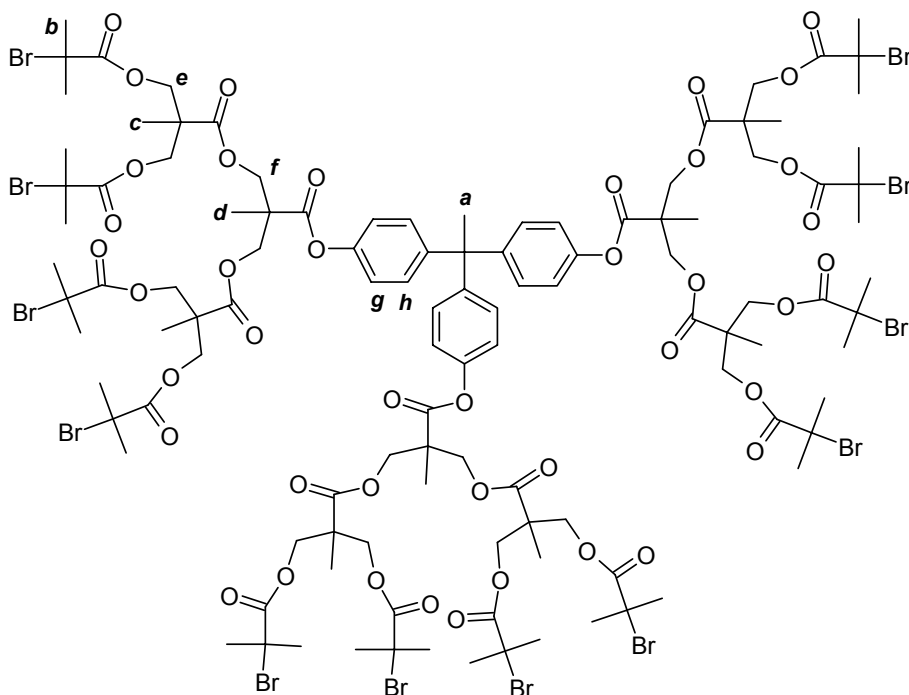
4-Arm-Initiator 69

Reaktionsdauer:	55 h
Laufmittel für Chromatographie:	Petrolether/Essigsäureethylester 3:1
Ausbeute:	66% (4,46 mmol Ansatz)
¹ H-NMR (CDCl ₃) [ppm]:	1,30 (s, 6H, H-d); 1,59 (s, 3H, H-a); 1,93 (s, 24H, H-b); 4,30 (s, 8H, H-c); 5,18 (s, 2H, H-e); 7,35-7,37 (m, 5H, H-f)
IR (KBr) [cm ⁻¹]:	3461 (m), 2980 (m), 2933 (m), 2119 (m), 1741 (s), 1465 (m), 1274 (s), 1157 (s), 1015 (m), 930 (w)

²⁵ Der 4-Arm-Precursor wurde von Dipl.-Chem. Martin Schnitter zur Verfügung gestellt, der 6-Arm-Precursor, 1,1,1-Tris-(4-hydroxyphenyl)ethan, wurde kommerziell erworben (Aldrich).

**6-Arm-Initiator 70**

Reaktionsdauer:	32 h
Laufmittel für Chromatographie:	Petrolether/Essigsäureethylester 3:1
Ausbeute:	48% (4,46 mmol Ansatz)
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) [ppm]:	1,50 (s, 9H, H-d); 1,95 (36H, H-b); 2,11 (s, 3H, H-a); 4,46-4,54 (q, 12H, H-c); 6,99-7,02 (d, 6H, H-e); 7,08-7,10 (d, 6H, H-f)
IR (KBr) [cm^{-1}]:	3327 (s), 2929 (s), 2851 (m), 2327 (w), 1626 (s), 1575 (s), 1436 (m), 1312 (m), 1241 (m), 1088 (m), 830 (m)

**12-Arm-Initiator 71**

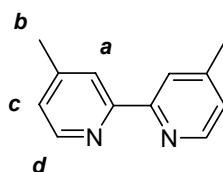
Reaktionsdauer:	36 h
Laufmittel für Chromatographie:	Petrolether/Essigsäureethylester 3:1
Ausbeute:	43% (4,46 mmol Ansatz)
Glastemperatur T_g (DSC):	7°C
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) [ppm]:	1,36 (M, 18H, H-c); 1,44 (S, 9H, H-d); 1,90-1,92 (M, 72H, H-b); 2,16 (S, 3H, H-a); 4,31-4,37 (M, 36H, H-e, H-f); 6,98 -7,00(D, 6H, H-g); 7,10-7,12 (D, 6H, H-h)
IR (KBr) [cm^{-1}]:	3331 (s), 2929 (s), 2859 (s), 1743 (m), 1630 (m), 1573 (m), 1449 (m), 1244 (m), 830 (w)

9.6 ATR-Polymerisationen

9.6.1 ATRP-Liganden und Vorstufe

4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridin 61

62 g einer Nickel/Aluminium-Legierung (Nickelgehalt 50%) werden unter Eiskühlung in 300 mL 6 N Natriumhydroxid-Lösung eingemischt und 1 h bei 80°C gerührt. Die Suspension wird mit 250 mL dest. Wasser versetzt und die überschüssige wässrige Phase abdekantiert. Anschließend wird das feuchte Nickelpulver mit destilliertem Wasser neutral gewaschen (20x250 mL). Der Katalysator wird in einem mit Destillationsbrücke, Tropftrichter und Rückflusskühler versehenen 500 mL Dreihalskolben überführt, 3 h bei 100°C im Vakuum (1×10^{-2} mbar) getrocknet und danach im Stickstoff-Gegenstrom mit 70 mL (0,71 mol) 4-Methylpyridin 60 überschichtet. Die Reaktionsmischung wird 72 h unter Rückfluss und Rühren gekocht. Danach wird der Nickel-Katalysator abfiltriert und zweimal mit heißem Chloroform nachgewaschen. Die organische Phase wird eingeeengt und der resultierende Niederschlag aus Ethanol umkristallisiert, über Kieselgel säulenfiltriert und aus Ethanol umkristallisiert.

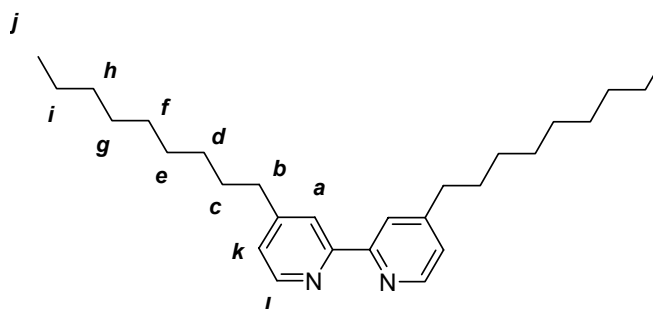


4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridin 61

Ausbeute:	47% (30,8 g)
Schmelzpunkt:	170-171°C
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) [ppm]:	2,49 (S, 6H, H-b); 7,11 (D, 2H, H-c); 8,22 (S, 2H, H-a); 8,52 (S, 2H, H-d)
IR (KBr) [cm^{-1}]:	2931 (w), 2223 (s), 1887 (m), 1607 (m), 818 (s)
MS:	184 (M^+ , 100), 169 (7), 142 (5), 119 (2), 92 (9)

4,4'-Dinonyl-2,2'-bipyridin 29

In einem ausgeheizten 500 mL Dreihalskolben werden 9,1 mL (65 mmol) Diisopropylamin und 20 mL THF (abs.) vorgelegt. Unter Rühren und Eiskühlung werden 40 mL n-Butyllithium (1,6 M in Hexan) mittels einer Kanüle zugetropft und anschließend 45 min bei 0°C gerührt. Über eine Kanüle werden 4,5 g (24,5 mmol) **61** in 130 mL Tetrahydrofuran (abs.) langsam dazu getropft und die orange gefärbte Lösung 3 h bei 0°C gerührt. Anschließend wird die Reaktionsmischung mit 10,6 mL (49 mmol) Bromoctan versetzt und bei RT (unter einer Argonatmosphäre) gerührt, wobei die Farbe von gelb-orange nach blau umschlägt. Nach 12 h wird die Reaktion durch die Zugabe von 8 mL Methanol gestoppt und die gelbe Lösung in 250 mL Eiswasser gegeben. Die wässrige Phase wird dreimal mit Diethylether extrahiert, die organischen Phasen vereinigt, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer soweit eingengt, bis eine konzentrierte, hochviskose gelbliche Produktlösung vorliegt. Durch die Zugabe von n-Hexan kristallisiert das farblose Produkt nach einigen Tagen im Eisfach aus. Zur weiteren Aufreinigung wird aus Ethanol umkristallisiert.



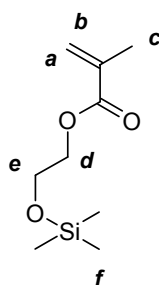
4,4'-Dinonyl-2,2'-bipyridin 29

Ausbeute:	38%, (3,8 g)
-----------	--------------

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) [ppm]:	0,89 (S, 6H, H-j); 1,30-1,32 (M, 24H, H-d-i); 1,69(T, 4H, H-c); 2,67-2,71 (D, 4H, H-b); 7,11 (D, 2H, H-k), 8,22 (S, 2H, H-a); 8,52 (S, 2H, H-l)
IR (KBr) [cm^{-1}]:	2951 (s), 2918 (s), 1596 (m), 1549 (m), 830 (w)
MS:	408 (M^+ , 39), 365 (14), 337 (5), 309 (100), 197 (25), 170 (3), 149 (3), 92 (5)

9.6.2 2-(Trimethylsilyloxy)ethylmethacrylat (HEMA-TMS) 25

100 mL (0,53 mol) 2-Hydroxyethylmethacrylat 24 werden in 300 mL Wasser gegeben und die Lösung viermal mit jeweils 250 mL Petrolether gewaschen. Anschließend wird eine Spatelspitze 4-Methoxyphenol in der wässrigen Monomerlösung gelöst, die organische Phase mit Natriumchlorid ausgesalzen, abgetrennt, über Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Zur weiteren Aufreinigung wird das Monomer unter Zugabe von jeweils einer Spatelspitze 4-Methoxyphenol zweimal im Vakuum fraktioniert destilliert ($1,2 \times 10^{-2}$ mbar Druck, 90-96°C Ölbadtemperatur, 45-47°C Kopftemperatur). Danach werden in einem ausgeheizten 250 mL Dreihalskolben, der mit Hahn, Tropftrichter und Stopfen versehen ist, unter einer Stickstoffatmosphäre 77,0 mL (0,63 mol) des reinen Monomers vorlegt, unter Rühren 55,1 g (0,92 mol) Harnstoff dazugegeben und die Suspension auf 0°C abgekühlt. Anschließend werden 117,60 mL (0,92 mol) des Trimethylchlorsilan langsam zugetropft, die Suspension weitere 60 min bei 0°C gerührt und das Eisbad entfernt. Nach 12 h wird die Reaktion abgebrochen und die Feststoffe und das Produkt unter einer Stickstoffatmosphäre abfiltriert. Zur weiteren Aufreinigung wird das Filtrat zweimal fraktioniert destilliert, wobei darauf zu achten ist, überschüssiges Trimethylchlorsilan zunächst im seichten Vakuum zu entfernen. Das geschützte 2-Hydroxyethylmethacrylat-Derivat wird bei einem Druck von $7,6 \times 10^{-2}$ mbar, einer Ölbadtemperatur von 65°C und einer Kopftemperatur von 32-35°C durch zweimalige Destillation isoliert.



2-(Trimethylsilyloxy)ethylmethacrylat 25

Ausbeute:	79% (91,3 mL / 0,42 mol)
Brechungsindex:	1,43
¹ H-NMR (CDCl ₃) [ppm]:	0,11-0,13 (S, 9H, H-f); 1,94-1,95 (Q, 3H, H-c); 3,81-3,83 (Q, 2H, H-d); 4,20-4,22 (Q, 2H, H-e); 5,55 (D, 1H, H-b); 6,12 (D, 1H, H-a)

9.6.3 Allgemeine Vorschrift zur Darstellung linearer Prä(co)polymere

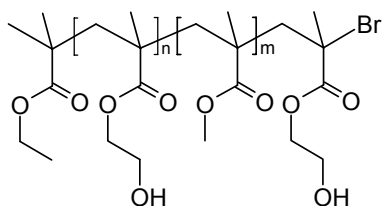
In einem ausgeheizten Schlenkrohr mit Magnetrührstab werden unter Stickstoffeinfluss 1 eq. Cu(I)Br und 2 eq. des Liganden **29** eingewogen und anschließend die Monomerlösung(en) zugegeben. Die Lösung färbt sich dunkelrot und wird unter Rühren 45 min mit einem seichten Stickstoffstrom entgast. Danach wird der Initiator 2-BIB **27** zugeführt, das Schlenkrohr luftdicht verschlossen und die Polymerisation in einem auf 90°C temperierten Ölbad gestartet. Zum Beenden der Reaktion wird das Schlenkrohr in ein Eisbad getaucht. Zur weiteren Aufreinigung wird das Rohprodukt in einem geeigneten Lösungsmittel (siehe folgende Beispiele) gelöst und an neutralem Alox chromatographisch gereinigt, um die Kupfer-Ionen abzutrennen. Zum Entschützen der HEMA-Gruppen werden einige Tropfen konzentrierte Salzsäure in die Polymerlösung getropft und 4 h bei RT gerührt. Anschließend wird die Lösung soweit am Rotationsverdampfer eingeengt, bis sich das Polymer gut in einem geeigneten Lösungsmittel ausfällen lässt. Zur weiteren Aufreinigung wird zweimal umgefällt. Der amorphe, farblose Feststoff wird im Vakuum getrocknet.

Beispiel einer Copolymerisation von MMA **26** und HEMA-TMS **25**

Eingestellte Molmasse:	80.000 g/mol (bei 75% Umsatz)
Cu(I)Br:	7,46 mg (0,052 mmol)
4,4'-Dinonyl-2,2'-bipyridin:	42,52 mg (0,104 mmol)
2-Bromisobuttersäureethylester:	7,7 µL (0,052 mmol)
MMA:	1,9 mL (18,35 mmol)
HEMA-TMS:	4 mL (18,35 mmol)
Polymerisationsdauer:	120 min
Umsatz:	56%
Lösungsmittel:	THF

Fällungsmittel:

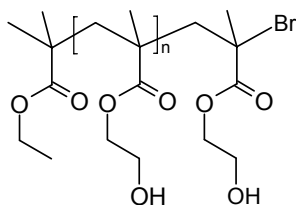
Petrolether

*Poly(2-Hydroxyethylmethacrylat-co-Methylmethacrylat) **P4***

Glastemperatur T_g :	111,5°C
M_w (DMF-GPC)	52.400 g/mol
M_n (DMF-GPC)	48.000 g/mol
PD:	1,09
HEMA-Gehalt:	56%

Beispiel einer Polymerisation von HEMA-TMS 26

Eingestellte Molmasse:	40.000 g/mol (bei 75% Umsatz)
Cu(I)Br:	37,44 mg
2-Bromisobuttersäureethylester:	0,0387 mL (0,261 mmol)
4,4'-Dinonyl-2,2'-bipyridin:	213,08 mg
HEMA-TMS:	15 mL (68,80 mmol)
Polymerisationszeit:	45 min
Lösungsmittel:	Methanol
Fällungsmittel:	Diethylether

*Poly(2-Hydroxyethylmethacrylat) **P9***

Umsatz:	77 %
Glastemperatur:	92°C
M_w (DMF-GPC):	59.800 g/mol

M_n (DMF-GPC): 52.100 g/mol

PD: 1,15

9.6.4 Sternpolymere

Unter Stickstoffatmosphäre werden in einem ausgeheizten Schlenkrohr 34,3 mg (0,0462 mmol) Bis-(Triphenylphosphin)-nickel(II)bromid **72** sowie 0,0462 mmol des betreffenden Sterninitiators **69**, **70** oder **71** eingewogen. Anschließend werden 4 mL (18,35 mmol) HEMA-TMS **25** sowie 1,95 mL (18,35 mmol) MMA **26** dazu pipettiert und die Suspension solange unter schwachem Rühren mit Stickstoff entgast, bis sich die Feststoffe gelöst haben (mindestens 45 min). Zum Polymerisationsstart wird das Schlenkrohr in ein auf 90°C temperiertes Ölbad gesenkt und bis zu einer augenscheinlich erkennbaren hohen Viskosität der Polymerlösung gerührt. Für die weiteren Aufarbeitungsschritte siehe Kapitel 9.6.3 (Seite 183).

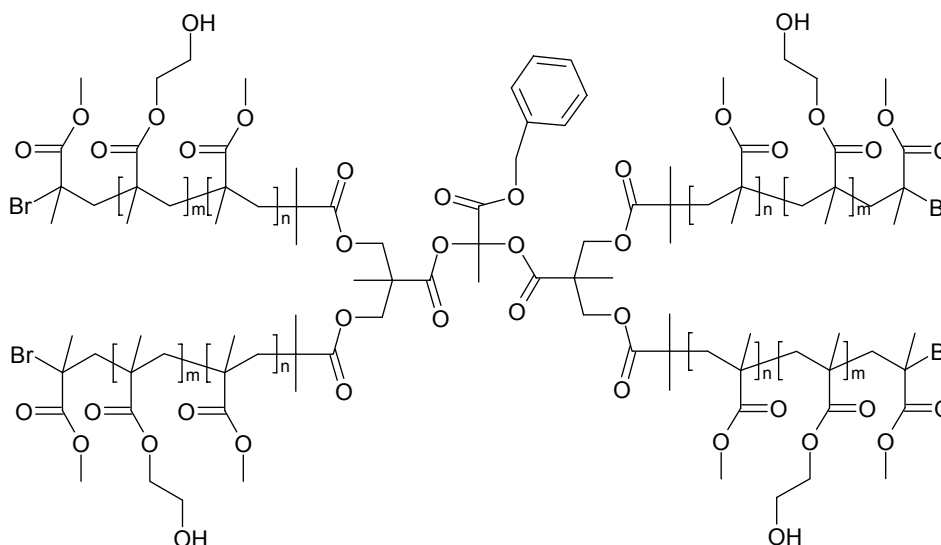
Polymerisation des 4-Arm-Sternpolymers **P18**

Eingestellte Molmasse: 80.000 g/mol (bei 75% Umsatz)

Polymerisationszeit: 247 min

Lösungsmittel: THF

Fällungsmittel: PE



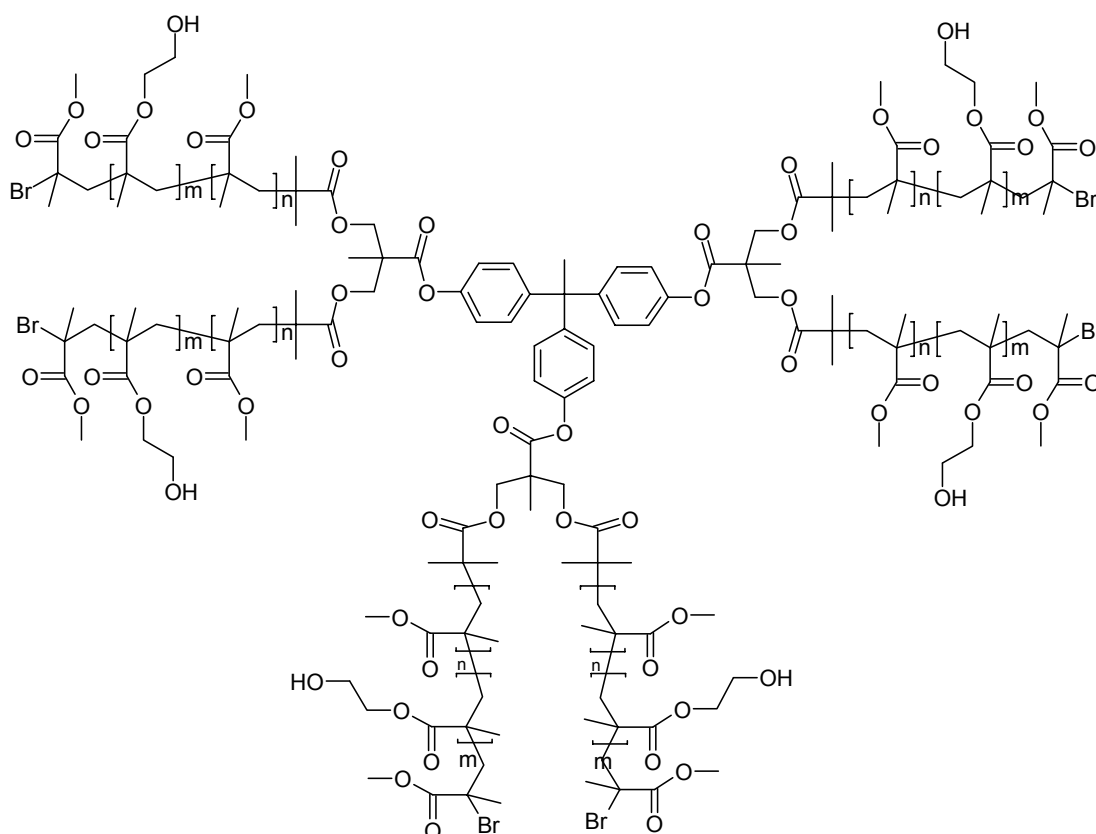
4-Arm- Poly(HEMA-co-MMA) **P18**

Umsatz: 53 %

Glastemperatur:	104°C
M_w (DMF-GPC):	63.800 g/mol
M_n (DMF-GPC):	57.500 g/mol
PD:	1,11

Polymerisation des 6-Arm-Sternpolymers P19

Eingestellte Molmasse:	80.000 g/Mol (bei 75% Umsatz)
Polymerisationszeit:	240 min
Lösungsmittel:	THF
Fällungsmittel:	Petrolether



6-Arm-Poly(HEMA-co-MMA) P19

Umsatz:	57 %
Glastemperatur:	103°C
M_w (DMF-GPC):	53.500 g/mol
M_n (DMF-GPC):	46.900 g/mol
PD:	1,14

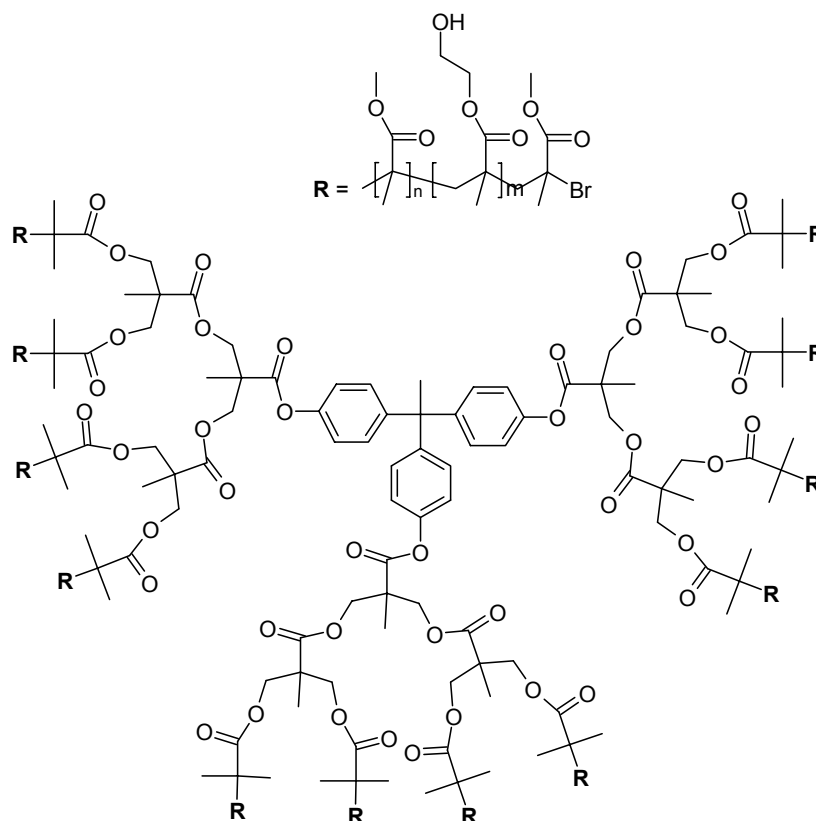
Polymerisation des 12-Arm-Sternpolymers P20

Eingestellte Molmasse: 80.000 g/mol (bei 75% Umsatz)

Polymerisationszeit: 222 min

Lösungsmittel: THF

Fällungsmittel: Petrolether

***12-Arm-Poly(HEMA-co-MMA) P20***

Umsatz: 57 %

Glastemperatur: 102°C

M_w (DMF-GPC): 61.600 g/mol

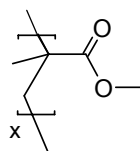
M_n (DMF-GPC): 43.800 g/mol

PD: 1,41

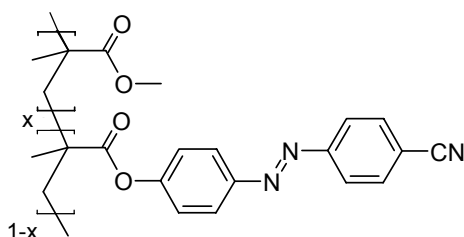
9.7 ATRP für Untersuchungen des retardierenden Effekts***Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von PR1-PR3***

In einem Schlenkrohr werden im Stickstoffgegenstrom die entsprechenden Mengen Cu(I)Br und 4,4'-Dinonyl-2,2'-bipyridin **29** vorgelegt und anschließend das

Lösungsmittel Diphenylether, MMA und (im Fall eines 2,4, oder 8%-igen Anteils einer azobenzolhaltigen Komponente) das Comonomer CPAPMA **35** und/oder die Modellsubstanz CPAPMP **36** dazugegeben. Die entstandene dunkelrote Lösung wird 45 min mit einem seichten Stickstoffstrom entgast. Nach der Zugabe des Initiators para-Toluolsulfonylchlorid wird das Reaktionsgefäß luftdicht verschlossen und die Polymerisation in einem auf 90°C temperierten Ölbad gestartet. Nach 3,5 h wird die Reaktion durch Kühlen im Eisbad abgebrochen. Die Polymerlösung wird in THF gelöst und zum Abtrennen der Cu^{2+} -Ionen an neutralem Alox chromatographisch gereinigt. Das Polymer wird aus THF ausgefällt und zur weiteren Aufreinigung dreimal aus Petrolether umgefällt. Alle Polymerisationen werden auf ein Molekulargewicht von 30.000 g/mol eingestellt.



*Poly(MMA) **PR2***



*Poly(MMA-co-CPAPMA) **PR1** bzw. **PR3***

Tabelle 9-1: Ansätze der Polymerisationen zur Untersuchung des retardierenden Effekts in der ATRP

MMA Mol[%]	MMA [mmol]	CPAPMA [mmol]	CPAPMP [mmol]	Initiator [mmol]	Cu(I)Br [mmol]	Ligand <u>29</u> [mmol]	DPE [mmol]
PR1							
100	28,27	0	0	0,057	0,057	0,114	42,38
98	27,69	0,57	0	0,059	0,059	0,118	42,38
96	27,13	1,12	0	0,061	0,061	0,122	42,38
92	26,00	2,26	0	0,065	0,065	0,130	42,38
PR2							
100	28,27	0	0	0,057	0,057	0,114	28,27
100	28,27	0	0,57	0,057	0,057	0,114	28,27
100	28,27	0	1,13	0,057	0,057	0,122	28,27
100	28,27	0	2,26	0,057	0,057	0,130	28,27
PR3							
98	27,69	0,57	0,57	0,059	0,059	0,118	42,38
96	27,13	1,13	1,13	0,061	0,061	0,122	42,38
92	26,00	2,26	2,26	0,065	0,065	0,130	42,38

Die Eigenschaften der hergestellten Polymere sind in Kapitel 6.6 (Seite 79) aufgeführt und beschrieben.

9.8 Polymeranaloge Umsetzungen

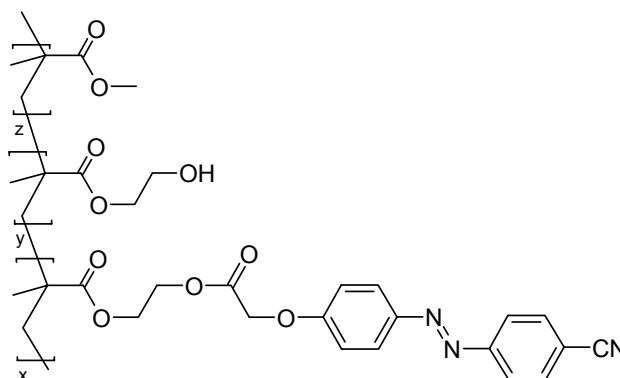
9.8.1 Allgemeine Vorschrift einer Umsetzung nach der Säurechlorid-Methode

Das umzusetzende Polymer wird im Stickstoff-Gegenstrom in ein ausgeheiztes Schlenkrohr gegeben und in möglichst wenig DMF (abs.) gelöst. Dazu werden 2 eq. (bezogen auf die HEMA-Einheiten des eingesetzten Polymers) Triethylamin (abs.) gegeben und die Polymerlösung in einem Eisbad auf 0°C abgekühlt. In einem zweiten Schlenkrohr wird die entsprechende Menge Säurechlorid unter einer Stickstoffatmosphäre in möglichst wenig DMF (abs.) vorgelegt. Die erhaltene Lösung wird anschließend langsam unter Rühren mit einer Spritze in die Polymerlösung überführt. Nach 60 min wird das Eisbad entfernt und weitere 48 h bei RT gerührt.

Danach wird das Produkt in einem geeigneten Lösungsmittel ausgefällt, abfiltriert und mindestens noch einmal in möglichst wenig DMF gelöst und erneut ausgefällt.

Beispiel einer polymeranalogen Umsetzung von Poly(HEMA-co-MMA) P2 mit 1,5 eq. 4-((4-Cyanophenylazo)phenoxy)essigsäurechlorid 34a

Copolymer:	1,5 g
HEMA-Gehalt [Mol%]:	40
DMF (Copolymer):	21 mL
Triethylamin (abs.):	1,50 mL
Säurechlorid (1,5 eq.)	1,48 g
DMF (Säurechlorid):	4 mL
Fällungsmittel:	Methanol



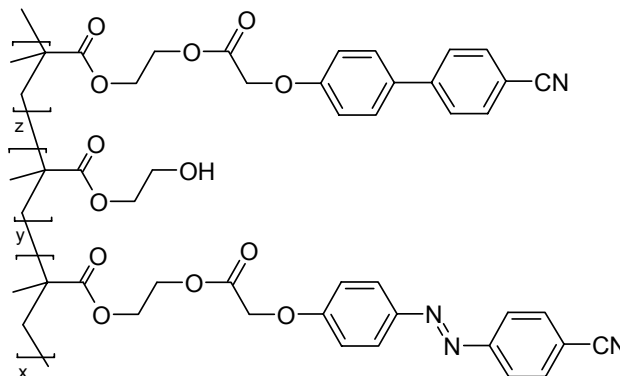
Poly(HEMA-co-MMA-co-CPAPAEMA) P2/3

Ausbeute:	1,45 g
Glastemperatur:	106°C
M _w (DMF-GPC):	65.100 g/mol
M _n (DMF-GPC):	46.500 g/mol
PD:	1,40
Azobenzolgehalt:	34,6 Mol%

Beispiel einer polymeranalogen Umsetzung von Poly(HEMA) P4 mit 0,9 eq. 34a und 0,6 eq. 59

Polymer:	120 mg
DMF (Polymer):	1,0 mL

Triethylamin:	0,3 mL
Azobenzol-Säurechlorid (0,9 eq.)	248,5 mg
Biphenyl-Säurechlorid (0,6 eq.):	149,9 mg
DMF (Säurechlorid):	4 mL
Fällungsmittel:	Methanol



*Poly(HEMA-co-CPAPAEMA-co-CBAEMA) **P4/3***

Ausbeute:	195 mg
Glastemperatur:	92°C
M _w (DMF-GPC):	119600 g/mol
M _n (DMF-GPC):	104.000 g/mol
PD:	1,15
Azobenzolgehalt:	61 Mol%
Biphenylgehalt:	33 Mol%

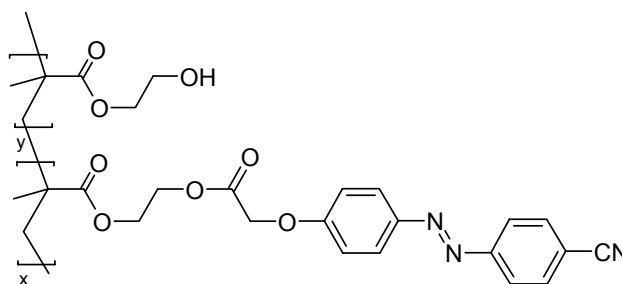
9.8.2 Allgemeine Vorschrift einer Umsetzung nach der CDI-Methode

In einem ausgeheizten Schlenkrohr wird unter einer Stickstoffatmosphäre das umzusetzende Polymer vorgelegt, in möglichst wenig DMF (abs.) gelöst und in einem Eisbad auf 0°C abgekühlt. In einem zweiten ausgeheizten Schlenkrohr wird unter Stickstoffeinfluss die entsprechende Menge 4-((4-Cyanophenylazo)phenoxy)essigsäure in möglichst wenig DMF (abs.) gelöst und eine Lösung des entsprechenden Äquivalents N,N'-Carbonyldiimidazol in DMF (abs.) dazugegeben. Unter Gasentwicklung bildet sich nach ca. 45 min das reaktive in situ-Zwischenprodukt. Die klare, rote Lösung wird anschließend langsam mittels einer Spritze in die Polymerlösung getropft. Nach 60 min wird das Eisbad entfernt und weitere 72 h bei RT gerührt. Die Reaktion wird durch Ausfällen des umgesetzten Produktes in einem geeigneten Lösungsmittel abgebrochen.

Das Polymer wird abfiltriert und mindestens noch einmal in möglichst wenig DMF gelöst und erneut ausgefällt.

Beispiel einer polymeranalogen Umsetzung von Poly(HEMA) P11 mit 1,5 eq. 4-((4-Cyanophenylazo)phenoxy)essigsäure 33a

Polymer:	250 mg
DMF (Polymer):	2 mL
Carbonsäure:	650 mg
DMF (Säure):	4 mL
N,N'-Carbonyldiimidazol:	380 mg
DMF (N,N'-Carbonyldiimidazol):	2 mL
Fällungsmittel:	Methanol



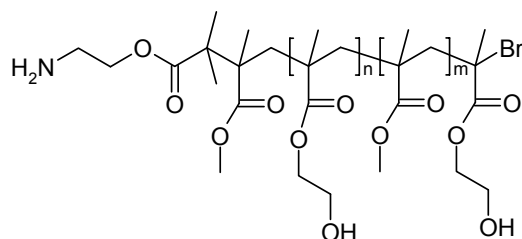
Poly(HEMA-co-(4-((4-Cyanophenylazo)phenoxy)acetoxymethyl)ethylmethacrylat) PM11

Ausbeute:	0,61 g
Glastemperatur:	99°C
M _w (DMF-GPC):	85.800 g/mol
M _n (DMF-GPC):	64.500 g/mol
PD:	1,33
Azobenzolgehalt:	65,2 Mol%

9.9 Synthese des Polymers für die FRAP-Experimente

9.9.1 Aminoendgruppen-funktionalisiertes Poly(HEMA-co-MMA)

In einem ausgeheizten Schlenkrohr mit Magnetrührstab werden unter Stickstoffeinfluss 11,37 mg Cu(I)Br, 64,79 mg **29**, 24,57 **77**²⁶ eingewogen und anschließend 5 mL HEMA-TMS **26** sowie 2,45 mL MMA **27** zugegeben. Die dunkelrote Lösung wird unter Rühren 45 min in einem sanften Stickstoffstrom entgast und das Schlenkrohr zur Polymerisation für 110 min in ein auf 90°C temperiertes Ölbad gehängt. Die Reaktion wird durch Abkühlen im Eisbad gestoppt. Das viskose Rohprodukt wird in THF gelöst und an neutralem Alox chromatographisch gereinigt, um die Cu²⁺-Ionen abzutrennen. Durch die Zugabe von wenigen Millilitern Trifluoressigsäure werden die an den Endgruppen fixierten tert.-Butoxy-schutzgruppen sowie die Trimethylsilyl-Schutzgruppen der HEMA-Einheiten abgespalten. Nach 12 h Rühren bei RT wird die Polymerlösung am Rotationsverdampfer eingengt und aus PE ausgefällt. Zur weiteren Aufreinigung wird das Polymer erneut in THF gelöst, aus PE ausgefällt und im Vakuum getrocknet.



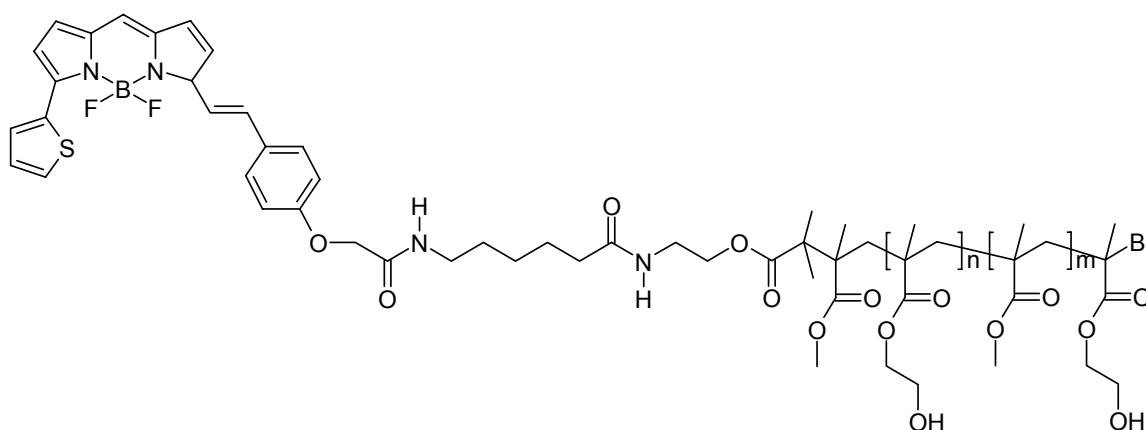
*Poly(HEMA-co-MMA) mit Amino-Endgruppe **P21***

Umsatz:	65% (3,45 g)
Glastemperatur:	106°C
M _w (DMF-GPC):	80.500 g/mol
M _n (DMF-GPC):	76.700 g/mol
PD:	1,05
HEMA-Gehalt:	56 Mol%

²⁶ Der Initiator 2-Bromisobuttersäure-2-tert.-butoxycarbonylaminoethylester **77** wurde von Dipl.-Chem. Simone Steig unserer Arbeitsgruppe als Rohprodukt zur Verfügung gestellt. Die Aufreinigung erfolgte zweimal säulenchromatographisch an Kieselgel mit einem Laufmittelgemisch DE/PE 3:1. Die Reinheit wurde mittels DC und ¹H-NMR-Spektroskopie (in CDCl₃) überprüft.

9.9.2 Anbindung des Fluoreszenzmarkers

In einem ausgeheizten 25 mL Schlenkrohr werden unter Stickstoffeinfluss 0,56 g **P21** in 3,5 mL DMF (für die Peptidsynthese) gelöst und auf 0°C abgekühlt. Anschließend werden 5 mg BODIPY D-10000 **76** dazugegeben, das Schlenkrohr verschlossen und die blaue Lösung 8 Tage bei RT gerührt. Das resultierende blaue Polymer wird anschließend in einem Wasser/Methanol-Gemisch (6:1, v/v) bei 0°C ausgefällt, abfiltriert und getrocknet.



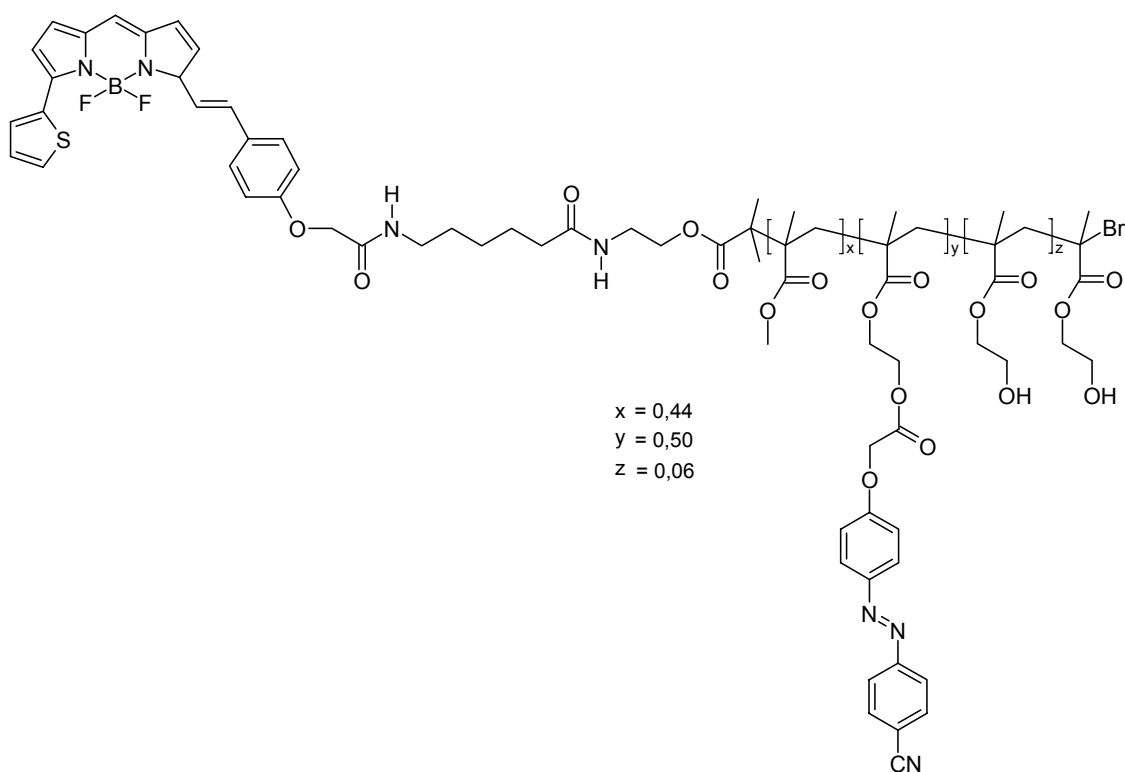
Fluoreszenzmarkiertes Poly(HEMA-co-MMA) **P22**

Poly(HEMA-co-MMA):	0,56 g
BODIPY D-10000:	5 mg
DMF f.d. Peptidsynthese:	3,5 mL
Umsatz:	0,48 g

Es wurde keine GPC-Analyse vorgenommen, da noch freier BODIPY D-10000 Marker im Polymer vorlag (siehe Kapitel 6.9.4, Seite 115).

9.9.3 Anbindung des Azobenzolchromophoren

Die Umsetzung erfolgt nach der in Kapitel 9.8.2 (Seite 191) beschriebenen DCI-Methode mit einem zweifachen Überschuss an **33a** bezogen auf die Hydroxylgruppen der HEMA-Comonomereinheiten.



*Fluoreszenzmarkiertes Poly(HEMA-co-MMA-co-CPAPAEMA) **PBI***

Ausbeute:	0,48 g
Glastemperatur:	96°C
M_w (THF-GPC ²⁷):	115.400 g/mol
M_n (THF-GPC):	60.000 g/mol
PD:	1,91
Azobenzolgehalt:	50 Mol%

9.10 Verwendete Geräte

Schmelzpunktbestimmung

Schmelzpunkte wurden mit einer Apparatur der Firma BÜCHI, Typ 510, bestimmt.

²⁷ Die GPC-Untersuchungen wurden am Fraunhofer Institut für Zuverlässigkeit und Mikrointegration in Teltow durchgeführt.

IR-Spektroskopie

Die IR-Spektren wurden mit einem FT-IR-Spektrometer Equinox IFS 55 der Firma BRUKER aufgenommen. Die Spektren wurden als KBr-Preßlinge in einer Konzentration von (1 mg Probe/100 mg KBr) aufgenommen. Die Auswertung der Spektren erfolgte mit der OPUS-Software Version 3.

¹H-NMR-Spektroskopie

Die ¹H-NMR-Spektren wurden am Institut für Organische Chemie der Universität Hannover bzw. der TU Braunschweig mit Spektrometern WP 200 SY (200 MHz, Hannover) und AM 400 (400 MHz, Hannover und Braunschweig) der Firma BRUKER aufgenommen. Als innerer Standard diente Tetramethylsilan bzw. der Restlösungsmittelpeak. Die Probenkonzentration betrug 10-30 mg/mL. Die verwendeten Lösungsmittel sind bei der Spektrenauswertung jeweils angegeben. Die Aufnahmetemperatur betrug 25°C.

Massenspektroskopie

Die Massenspektren wurden am Institut für Organische Chemie der Universität Hannover mit einem Spektrometer MAT 312 der Firma FINNIGAN und auf einem Gerät MAT 90 der Firma FINNIGAN am Institut für Organische Chemie der TU Braunschweig aufgenommen. Fast-Atom-Bombardement (FAB)-Spektren wurden am Institut für Organische Chemie der Universität Hannover mit einem Spektrometer VG Autospec der Firma FINNIGAN aufgenommen.

Gelpermeationschromatographie (GPC)

Die Molekulargewichte der synthetisierten Polymere wurden mittels einer THF- bzw. DMF-GPC-Anlage ermittelt. Die jeweiligen Gerätekombinationen und Chromatographiebedingungen sind in Tabelle 9-2 bis Tabelle 9-5 aufgeführt. Die Datenaufnahme und Auswertung erfolgte mit der ASTRA-Software. Die Messungen erfolgten relativ zu Polystyrolstandards.

Tabelle 9-2:Gerätekombination DMF-GPC

Pumpe	SCHAMBECK SDS 9404 HPLC-Pumpe
Detektor	MELZ LCD 201, thermostatisiert bei 35°C
Lichtstreuendetektor	WYATT MiniDawn TriStar
UV-Detektor	THERMO FINNIGAN Spektra SERIES UV 150

Tabelle 9-3:Gerätekombination THF-GPC

Pumpe	PHARMARCIA LBK HPLC-Pumpe 2150
Detektor	KRONWALD Labomatic 1000
Lichtstreuendetektor	SCHAMBECK SFD RI2000-F, thermostatisiert bei 35°C
UV-Detektor	THERMO FINNIGAN Spektra SERIES UV 150

Tabelle 9-4: Chromatographiebedingungen DMF-GPC

Säulenkombination	zwei Säulen PL-Gel-Mixed-C (5 µm)
Injektionsvolumen	100 µL
Lösungsmittel	N,N-Dimethylformamid (0,1 M Lithiumbromid, membranfiltriert, entgast)
Probenkonzentration	1 mg/mL
Flussrate	0,5 mL/min
Säulentemperatur	80°C, thermostatisiert
Druck	40-50 bar

Tabelle 9-5: Chromatographiebedingungen DMF-GPC

Säulenkombination	zwei Säulen PL-Gel-Mixed-C (5 µm)
Injektionsvolumen	20 µL
Lösungsmittel	THF (abs.) membranfiltriert, entgast
Probenkonzentration	1 mg/mL
Flussrate	0,5 mL/min
Säulentemperatur	40°C, thermostatisiert
Druck	33-35 bar
Detektorvorschaltung	UV → RI

Das Vermessen der Polymere **P22** und **PB1** wurde Fraunhofer Institut für Zuverlässigkeit und Mikrointegration in Teltow in THF mit folgenden Detektoren durchgeführt.

Tabelle 9-6: Detektoren der THF-GPC in Teltow

Fluoreszenzdetektor	SHIMADZU RF 535
UV-Detektor	JASCO UV 1570M (Wellenlänge 254 nm)
RI-Detektor	WYATT Optilab 903

Die Säulenkombination (300 mm*7,8 mm; 5 µm Polystyrol) wies eine Trennstrecke von 90 cm (30 cm 50 Å, 30 cm 100 Å, 30 cm 1000 Å) auf.

DSC

Die differentialkalorimetrischen Untersuchungen wurden an einem Gerät der Firma NETZSCH, Typ „DSC 204 Phoenix“, durchgeführt. Die Proben wurden in ein Aluminiumpfännchen eingewogen und unter Stickstoffatmosphäre gemessen. Die Heizrate betrug 10 K/min. Die Auswertung und Bestimmung der Glastemperaturen erfolgte mit der NETZSCH Proteus Software Version 4.2.

UV/Vis-Spektroskopie

Die UV/Vis-Spektren wurden mit einem Spektrometer Lambda 5 der Firma PERKIN ELMER aufgenommen. Als Küvetten dienten verschließbare Quarzglasküvetten mit einer Schichtdicke von 1 cm. Als Referenz diente jeweils das reine Lösungsmittel. Die Auswertung der Spektren wurde mit der UV WinLab-Software Version 2.80.03 (PERKIN ELMER).

9.11 Messbedingungen der physikalischen Experimente

Um eine Vergleichbarkeit der Untersuchungen zu gewährleisten, wurden die Schichtdicken der aufgeschleuderten Polymerfilme in den jeweiligen Polymerreihen konstant gehalten

9.11.1 Abhängigkeit vom Molekulargewicht

Schichtdicken:	ca. 500 nm
Schreibzeit	300 sec
Geometrie der Schreibstrahlen:	parallel bei p-Polarisation
Schreiblaser:	Ar ⁺ bei 488 nm
Intensität:	1 W/cm ²
Auslesevorgang:	He-Ne-Diode mit 685 nm

9.11.2 Abhängigkeit vom Funktionalisierungsgrad

Messungen in Bayreuth

Schreibzeit	400 Sekunden
Geometrie der Schreibstrahlen:	orthogonal, +/- 45°
Schreiblaser:	Ar ⁺ bei 488 nm
Intensität	500 mW/cm ²
Auslesevorgang:	He-Ne-Diode mit 685 nm
Schichtdicke:	ca. 500 nm

Messungen in Gölz

Schreibzeit	30 min
Geometrie der Schreibstrahlen:	Gitterperiode von 2,4 mm, orthogonale Polarisation
Schreiblaser:	Ar ⁺ bei 488 nm
Intensität	70 - 300 mW/cm ²
Auslesevorgang:	He-Ne-Diode mit 685 nm
Schichtdicke:	ca. 500 nm

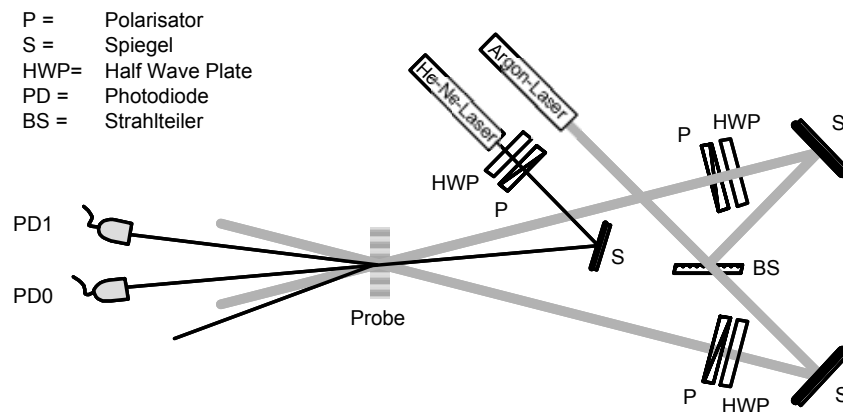


Abbildung 9-1: In Gölz verwendeter Laser-Setup

9.11.3 FRAP-Experimente

Die Polymerfilme wurden aus einer THF-Lösung ($c=30$ mg/mL) auf ein transparentes Substrat aufgeschleudert und anschließend 12 h im Vakuumtrockenschrank bei 60°C getrocknet. Die Schichtdicken wurden mit einem Profilometer bestimmt.

Alle Proben wurden vor dem Experiment 30 min über die Glasstemperatur des verwendeten Polymers erhitzt und anschließend auf RT abgekühlt, um eine gleichmäßige Verteilung des freien Volumens zu gewährleisten.

FRAP-Experiment unterhalb der Glasstemperatur mit eingemischtem Fluorophor

Schichtdicke:	ca. 400 nm
Bleichintensität:	300 mW
Ausgebleichte Fläche:	Kreisfläche mit einem Durchmesser von 1 μm
Dauer des Bleichvorgangs:	4 Sekunden
Temperatur:	Raumtemperatur (ca. 25°C)
Auslesewellenlänge:	632 nm (He-Ne-Laser)
Auslese-Intensität:	Faktor 10000 weniger
Fluoreszenz-Detektion:	stickstoffgekühlter Photodetektor

FRAP-Experiment oberhalb der Glasstemperatur mit eingemischtem Fluorophor

Schichtdicke:	ca. 400 nm
Bleichintensität:	300 mW
Ausgebleichte Fläche:	Kreisfläche mit einem Durchmesser von 1 μm
Dauer des Bleichvorgangs:	4 Sekunden
Temperatur:	110°C
Auslesewellenlänge:	632 nm (He-Ne-Laser)
Auslese-Intensität:	Faktor 10000 weniger
Fluoreszenz-Detektion:	stickstoffgekühlter Photodetektor

FRAP-Experiment zur photoinduzierten Erweichung mit eingemischtem Fluorophoren

Schichtdicke:	ca. 400 nm
Bleichintensität:	300 mW
Ausgebleichte Fläche:	Kreisfläche mit einem Durchmesser von 1 μm
Dauer des Bleichvorgangs:	4 Sekunden

Temperatur:	Raumtemperatur (ca. 25°C)
Bestrahlungswellenlänge:	488 nm
Bestrahlungsintensität:	100 mW/cm ²
Bestrahlungsdauer (488 nm):	20 bzw. 70 min
Auslesewellenlänge:	632 nm (He-Ne-Laser)
Ausleseintensität:	Faktor 10000 weniger
Fluoreszenz-Detektion:	stickstoffgekühlter Photodetektor

FRAP-Experiment zur photoinduzierten Erweichung mit angebundenem Fluorophoren

Schichtdicke:	ca. 400 nm
Bleichintensität:	300 mW
Ausgebleichte Fläche:	Kreisfläche mit einem Durchmesser von 1 µm
Dauer des Bleichvorgangs:	4 Sekunden
Temperatur:	Raumtemperatur (ca. 25°C)
Bestrahlungswellenlänge:	488 nm
Bestrahlungsintensität:	2,4 W/cm ²
Bestrahlungsdauer (488 nm):	5 bzw. 45 min
Auslesewellenlänge:	632 nm (He-Ne-Laser)
Ausleseintensität:	Verringerung um den Faktor 10000
Fluoreszenz-Detektion:	stickstoffgekühlter Photodetektor

9.11.4 PAPs als Orientierungsschichten für Polyfluorene

Messungen in Stuttgart (SONY)

Aus einer THF-Lösung von **PC2** wurde ein Film des Polymer auf ein transparentes Substrat aufgeschleudert und 3 h im Vakuumtrockenschrank bei 60°C getrocknet. Anschließend wurden in dem ca. 100 nm dicken Film von **PC2** vier Bereiche makroskopisch mit einer polarisierten Laserdiode ($\lambda=405$ nm) mit der Intensität von 15 mW/cm² über unterschiedliche Zeiträume bestrahlt. Der verwendete Aufbau ist von LUCHT et al. beschrieben worden [36]. Danach wurde eine 40 nm dicke PF-Schicht auf den PAP-Film aufgeschleudert und das resultierende Sandwichsystem 3 min auf 110°C

erhitzt, um die Ausrichtung der PF-Schicht an den reorientierten PAPs zu ermöglichen. Die PF-Ausrichtung an dem PAP wurde durch fluoreszenz-mikroskopische Aufnahmen untersucht.

Bestrahlungsdauer:	1, 3, 6 und 12 min
Bestrahlungsquelle:	Laserdiode (405 nm)
Polarisation	Lineare Polarisation
Intensität	15 mW/cm ²
Anregungswellenlänge:	366 nm

10 Literaturverzeichnis

1. H. Coufal, *Nature* **393**, 628 (1998)
2. S.J. Zilker, *Chem. Phys. Chem.* **3**, 333 (2002)
3. M. Haw, *Nature* **422**, 556 (2003)
4. H. Rau, *Azo Compounds*, in *Photochromism*, H. Dürr, Editor. 1990, Elsevier: Amsterdam p. 120.
5. A. Natansohn, P. Rochon, *Chem. Rev.* **102**, 4139 (2002)
6. A. Natansohn, P. Rochon, J. Gosselin, S. Xie, *Macromolecules* **25**, 2268 (1992)
7. A. Natansohn, P. Rochon, M. Pézolet, P. Audet, D. Brown, S. To, *Macromolecules* **27**, 2580 (1994)
8. D. Haarer, S. Kostromine, J. Stumpe: *Abschlussbericht photoadressierbare funktionelle Polymere Projektnummer 03N10029*, Leverkusen (1998)
9. S.J. Zilker, T. Bieringer, D. Haarer, R.S. Stein, J.W.v. Egmond, S. Kostromine, *Adv. Mater.* **10**, 855 (1998)
10. J. Eickmans, *Chemie heute* 74 (1998)
11. *Bayer Research* 36 (1996)
12. J.K. Lang, Dissertation, RWTH Aachen (1996)
13. M.R. Huber, *Persönliche Mitteilung*, 2003
14. P. Rochon, E. Batalla, A. Natansohn, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 136 (1995)
15. D.Y. Kim, S.K. Tripathy, L. Li, J. Kumar, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 1166 (1995)
16. M.R. Huber, Dissertation, Universität Bayreuth (2002)
17. N.K. Viswanathan, D.Y. Kim, S. Bian, J. Williams, W. Liu, L. Li, L. Samuelson, J. Kumar, S.K. Tripathy, *J. Mater. Chem.* **9**, 1941 (1999)
18. C.J. Barrett, A. Natansohn, P. Rochon, *J. Phys. Chem. B* **100**, 8836 (1996)
19. J. Kumar, L. Li, X.L. Jiang, D.Y. Kim, T.-S. Lee, S.K. Tripathy, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 2096 (1998)
20. T.G. Pedersen, P.M. Johansen, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 2470 (1997)
21. T.G. Pedersen, P.M. Johansen, N.C.R. Holme, P.S. Ramanujam, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 89 (1998)
22. N.K. Viswanathan, S. Balasubramanian, L. Li, J. Kumar, S.K. Tripathy, *J. Phys. Chem. B* **102**, 6064 (1998)
23. D.Y. Kim, T.-S. Lee, S.K. Tripathy, *Macromol. Symp.* **116**, 127 (1997)
24. T. Srikhirin, A. Laschitsch, D. Neher, D. Johannsmann, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 963 (2000)
25. D.Y. Kim, L. Li, X.L. Jiang, V. Shivshankar, J. Kumar, S.K. Tripathy, *Macromolecules* **28**, 8835 (1995)
26. C. Barrett, P. Rochon, A. Natansohn, *J. Chem. Phys.* **109**, 1505 (1998)
27. T. Fukuda, H. Matsuda, T. Shiraga, T. Kimura, M. Kato, N.K. Viswanathan, J. Kumar, S.K. Tripathy, *Macromolecules* **33**, 4220 (2000)
28. G.S. Kumar, S.K. Tripathy, L. Li, O.N. Oliveira Jr., *Surface Relief Gratings on Azobenzene-containing Films*, in *Photoreactive Organic Films*, W. Knoll, Editor. 2002, Academic Press: Amsterdam p. 429.
29. N.K. Viswanathan, S. Balasubramanian, L. Li, S.K. Tripathy, J. Kumar, *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, 5928 (1999)
30. X.L. Jiang, L. Li, J. Kumar, D.Y. Kim, V. Shivshankar, S.K. Tripathy, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 2618 (1996)
31. L. Andruzzi, A. Altomare, F. Ciardelli, R. Solaro, S. Hvilsted, P.S. Ramanujam, *Macromolecules* **32**, 448 (1999)

32. T. Fukuda, K. Sumaru, T. Yamanaka, H. Matsuda, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 1878 (1999)
33. T. Fukuda, H. Matsuda, N.K. Viswanathan, S.K. Tripathy, G.S. Kumar, T. Shiraga, M. Kato, H. Nakanishi, *Synth. Met.* **102**, 1435 (1999)
34. A. Archut, F. Vögtle, L. De Cola, C. G., G.C. Azzellini, V. Balzani, P.S. Ramanujam, R.H. Berg, *Chem. Eur. J.* **4**, 699 (1998)
35. S.K. Tripathy, D.Y. Kim, J. Kumar, L. Li, X.L. Xiang, *Naval Res. Rev.* **49**, 31 (1997)
36. S. Lucht, D. Neher, T. Miteva, G. Nelles, A. Yasuda, *Liq. Cryst.* **30**, 337 (2003)
37. D. Sainova, A. Zen, H.-G. Nothofer, U. Asawapirom, U. Scherf, R. Hagen, T. Bieringer, S. Kostromine, D. Neher, *Adv. Func. Mater.* **12**, 49 (2002)
38. G.S. Hartley, *J. Chem. Soc.* 633 (1938)
39. G.S. Hartley, R.J.W.L. Févre, *J. Chem. Soc.* 531 (1939)
40. J.D. Lange, J.M. Robertson, I. Woodward, *Proc. Roy. Soc. London, Sect. A* **171**, 398 (1939)
41. F.W. Schulze, H.J. Detrik, H.K. Cammenga, H. Klinge, *Z. Physio. Chem* **1**, 107 (1977)
42. D.L. Ross, J. Blanc, in *Techniques of Chemistry 3*, G.H. Brown, Editor. 1971, Wiley-Interscience: New York.
43. S. Xie, A. Natansohn, P. Rochon, *Chem. Mater.* **5**, 403 (1993)
44. G. Zimmermann, L. Chow, U. Paik, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 3528 (1958)
45. P.P. Birnbaum, J.H. Limford, D.W.G. Style, *Trans. Faraday Soc.* **49**, 753 (1953)
46. A. Teitel, *Naturwissenschaften* **44**, 370 (1957)
47. T. Todorov, L. Nikolova, N. Tomova, *Appl. Opt.* **23**, 4309 (1984)
48. H. Takase, A. Natansohn, P. Rochon, *J. Polym. Sci, Part B: Polym. Phys.* **39**, 1686 (2001)
49. T. Todorov, L. Nikolova, N. Tomova, *Appl. Opt.* **23**, 4588 (1984)
50. T. Todorov, L. Nikolova, N. Tomova, *Appl. Opt.* **24**, 785 (1985)
51. M. Eich, J.H. Wendorff, *Macromol. Chem. Rapid Commun.* **8**, 59 (1987)
52. M. Eich, J.H. Wendorff, *Macromol. Chem. Rapid Commun.* **8**, 467 (1987)
53. R.H. Tregold, R.A. Allen, P. Hodge, E. Khosdehl, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **20**, 1385 (1987)
54. U. Wiesner, M. Antonietti, C. Boeffel, H.W. Spiess, *Macromol. Chem.* **191**, 2133 (1990)
55. K. Anderle, R. Birenheide, M.J.A. Eich, J.H. Wendorff, *Liq. Cryst.* **9**, 691 (1991)
56. J. Stumpe, L. Müller, D. Kreysing, G. Hauck, H. Koswig, R. Ruhmann, J. Rübner, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **12**, 81 (1991)
57. U. Wiesner, N. Reynolds, C. Boeffel, H.W. Spiess, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **12**, 457 (1991)
58. U. Wiesner, N. Reynolds, C. Boeffel, H.W. Spiess, *Liq. Cryst.* **11**, 251 (1992)
59. X. Meng, A. Natansohn, C. Barrett, P. Rochon, *Macromolecules* **29**, 946 (1996)
60. T. Buffeteau, A. Natansohn, P. Rochon, M. Pézolet, *Macromolecules* **29**, 8783 (1996)
61. A. Natansohn, P. Rochon, X. Meng, C. Barrett, T. Buffeteau, S. Bonenfant, M. Pézolet, *Macromolecules* **31**, 1155 (1998)
62. T. Sriksirin, V. Cimovrá, B. Schiewe, M. Tzolov, R. Hagen, S. Kostromine, T. Bieringer, D. Neher, *Chem. Phys. Chem.* **3**, 335 (2002)
63. V. Cimrovra, D. Neher, S. Kostromine, T. Bieringer, *Macromolecules* **32**, 8496 (1999)
64. T. Bieringer, H. Berneth, J. Eickmans, S. Kostromine, Patent DE 19910247, Bayer AG (2000)

65. J. Eickmans, T. Bieringer, S. Kostromine, H. Berneth, R. Thoma, *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, 1835 (1999)
66. Y. Sabi, H. Watanabe, T. Bieringer, D. Haarer, R. Hagen, S. Kostromine, H. Berneth, *Jpn. J. Appl. Phys.* **40**, 1613 (2001)
67. H. Berneth, T. Bieringer, J. Eickmans, W. Jacobsen, S. Kostromine, Patent DE 19947579 A1, BAYER AG (1999)
68. C.R. Mendonça, A. Dhanabalan, D.T. Balogh, L. Misoguti, J. D. S. dos Santos, M.A. Pereira-da-Silva, J.A. Giacometti, S.C. Zilio, J. O. N. Oliveira, *Macromolecules* **32**, 1493 (1999)
69. B. Darracq, F. Chaput, K. Lahlil, Y. Lÿvy, J.-B. Boilot, *Adv. Mater.* **10**, 1133 (1998)
70. S.B. J.-A. He, L. Li, J. Kumar, S.K. Tripathy, *J. Phys. Chem. B* **104**, 10513 (2000)
71. T. Ubukata, T. Seki, K. Ichimura, *Adv. Mater.* **12**, 1675 (2002)
72. T. Ubukata, T. Seki, K. Ichimura, *Colloids and Surfaces A* **198-200**, 113 (2003)
73. N.K. Viswanathan, S. Balasubramanian, S.K. Tripathy, J. Kumar, *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, 5928 (1996)
74. N.C.R. Holme, L. Nikolova, S. Hvilsted, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 519 (1999)
75. I. Naydenova, L. Nikolova, T. Todorov, N.C.R. Holme, P.S. Ramanujam, S. Hvilsted, *J. Opt. Soc. Am. B* 1257 (1998)
76. P. Lefin, C. Fiorini, J.-M. Nunzi, *Pure Appl. Opt.* **7**, 71 (1998)
77. N. Mechau, D. Neher, V. Börger, H. Menzel, K. Urayama, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 4715 (2002)
78. C. Fiorini, N. Prudhomme, A. Etile, P. Lefin, P. Raimond, J.-M. Nunzi, *Macromol. Symp.* **137**, 105 (1999)
79. G.R. Strobl: *The Physics of Polymers*, Springer-Verlag Berlin (1997)
80. C.J.L. Constantino, R.F. Aroca, S. Yang, V. Zucolotto, L. Li, J.O.N. Liveira, A.L. Cholli, J. Kumar, S.K. Tripathy, *J. Macromolecular Sci.-Pure and Appl. Chem.* **38**, 1549 (2001)
81. H.K. O., B. Malo, F. Bilodeau, D.C. Johnson, J. Albert, *Appl. Phys. Lett.* **62**, 1035 (1993)
82. K. Tsunetomo, T. Koyama, *Opt. Lett.* **22**, 411 (1997)
83. X.L. Jiang, L. Li, G.S. Kumar, D.Y. Kim, S.K. Tripathy, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 2502 (1998)
84. D.Y. Kim, J. Kumar, S.K. Tripathy, *Polym. Prepr.* **39**, 1107 (1998)
85. X.T. Li, A. Natansohn, P. Rochon, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 3791 (1999)
86. N. Zettsu, T. Ubukata, T. Seki, K. Ichimura, *Adv. Mater.* **13**, 1693 (2001)
87. H.-G. Nothofer, Dissertation, Universität Potsdam (2001)
88. K. Matyjaszewski: *Handbook of Radical Polymerization*, John Wiley & Sons New York (2002)
89. M.K. Georges, R.P.N. Veregin, P.M. Kazmeier, G.K. Hamer, *Macromolecules* **26**, 2987 (1993)
90. C.J. Hawker, *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 11185 (1994)
91. D. Benoit, S. Grimaldi, S. Robin, J.-P. Finet, P. Tordo, Y. Gnanou, *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 5929 (2000)
92. R.T.A. Mayadunne, E. Rizzardo, J. Chiefari, Y.K. Chong, G. Moad, S.H. Thang, *Macromolecules* **32**, 6977 (1999)
93. J. Chiefari, Y.K. Chong, F. Ercole, J. Krstina, J. Jeffrey, T.P.T. Le, R.T.A. Mayadunne, G.F. Meijs, G. Moad, C.L. Moad, E. Rizzardo, S.H. Thang, *Macromolecules* **31**, 5559 (1998)
94. K. Matyjaszewski, J.-S. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 5614 (1995)

95. M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, T. Higashimura, *Macromolecules* **28**, 1721 (1995)
96. T.E. Patten, K. Matyjaszewski, *Adv. Mater.* **10**, (12), 901 (1998)
97. M. Kamigaito, T. Ando, M. Sawamoto, *Chem. Rev.* **101**, 3689 (2001)
98. K. Matyjaszewski, K. Xia, *Chem. Rev.* **101**, 2921 (2001)
99. K. Matyjaszewski, K.A. Davis, *Macromolecules* **34**, 2101 (2001)
100. A. Ramakrishnan, D. Dhamodharan, *Macromolecules* **36**, 1039 (2003)
101. J. Brandrup, E.H. Immergut: *Polymer Handbook*, John Wiley & Sons New York (1975)
102. K.L. Beers, S. Boo, S.G. Gaynor, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **32**, 5772 (1999)
103. K.L. Robinson, M.A. Khan, M.V.d.P. Báñez, X.S. Wang, S.P. Armes, *Macromolecules* **34**, 3155 (2001)
104. H.G. Börner, D. Duran, K. Matyjaszewski, M. da Silva, S.S. Sheiko, *Macromolecules* **35**, 3387 (2002)
105. K. Matyjaszewski, J. Qiu, J.R. Boyce, D. Shirvanyants, S.S. Sheiko, *Macromolecules* **36**, (1843), (2003)
106. T. Grimaud, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **30**, 2216 (1997)
107. K. Matyjaszewski, J.-L. Wang, T. Grimaud, D.A. Shipp, *Macromolecules* **31**, 1527 (1998)
108. C. Moineau, M. Minet, P. Dubois, P. Teyssié, T. Senninger, R. Jérôme, *Macromolecules* **32**, 27 (1999)
109. F. Langugné Labarhet, J.L. Bruneel, C. Sourisseau, M.R. Huber, V. Börger, H. Menzel, *J. Raman. Spec.* **32**, 665 (2000)
110. K. Davis, K. Matyjaszewski, J.O. Malley, H.-J. Paik, *Polym. Prepr.* **38**, (1), 687 (1997)
111. K. Endo, A. Yachi, *Polym. Bull.* **46**, 363 (2001)
112. A. Kotani, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *Macromolecules* **33**, 6746 (2000)
113. V. Percec, B. Barboiu, A. Neumann, J.C. Ronda, M. Zhao, *Macromolecules* **29**, 3665 (1996)
114. J.-S. Wang, D. Grezta, K. Matyjaszewski, *Polym. Mater. Sci. Eng.* **73**, 416 (1995)
115. K. Matyjaszewski, P.J. Miller, E. Fossum, Y. Nakagawa, *Appl. Organomet. Chem.* **12**, 667 (1998)
116. K. Matyjaszewski, P.J. Miller, J. Pyun, G. Kickelbick, S. Diamanti, *Macromolecules* **32**, 6526 (1999)
117. S. Angot, K.S. Murthy, D. Taton, Y. Gnanou, *Macromolecules* **33**, 7261 (2000)
118. N.J. Hovestad, J.T.B.H. Jastrzebski, G.v. Koten, *Polym. Prepr.* **40**, (2), 393 (1999)
119. J. Pyun, X. Zhang, S. Gaynor, K. Matyjaszewski, *Polym. Prepr.* **40**, (2), 452 (1999)
120. J. Ueda, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *Macromolecules* **31**, 6772 (1998)
121. A. Heise, J.L. Hedrick, M. Trollsas, R.D. Miller, C.W. Frank, *Macromolecules* **32**, 231 (1999)
122. J.A.M. Brandts, P.v.d. Geijn, E.E.v. Faassen, J. Boersma, G.v. Koten, *J. Organomet. Chem.* **584**, 246 (2000)
123. T. Ando, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *Macromolecules* **30**, 4507 (1997)
124. C. Granel, P. Dubois, R. Jérôme, P. Teyssie, *Macromolecules* **29**, 8576 (1996)
125. P. Lecomte, I. Drapier, P. Dubois, P. Teyssie, R. Jérôme, *Macromolecules* **30**, 7631 (1996)
126. T.E. Patten, K. Matyjaszewski, *Acc. Chem. Res.* **32**, 895 (1999)

127. H. Uegaki, Y. Kotani, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *Macromolecules* **31**, 6756 (1998)
128. H. Uegaki, Y. Kotani, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *Macromolecules* **30**, 2249 (1997)
129. K. Matyjaszewski, M. Wei, J. Xia, N.E. Mc Dermott, *Macromolecules* **30**, 8161 (1997)
130. O.F. Olaj, J.W. Breitenbach, I. Hofreiter, *Macromol. Chem.* **110**, 72 (1967)
131. D. Braun, G. Arcache, R.J. Faust, W. Neumann, *Makromol. Chem.* **114**, 51 (1968)
132. D. Braun, G. Arcache, *Makromol. Chem.* **148**, 119 (1971)
133. O.F. Olaj, J.W. Breitenbach, I. Hofreiter, *Makromol. Chem.* **98**, 997 (1967)
134. O.F. Olaj, J.W. Breitenbach, I. Hofreiter, *Makromol. Chem.* **91**, 264 (1966)
135. L. Horner, E. Schwenk, *Angew. Chem.* **61**, 411 (1949)
136. R. Kröger, H. Menzel, M.L. Hallensleben, *Macromol. Chem. Phys.* **195**, 2291 (1994)
137. R. Kröger, Dissertation, Universität Hannover (1995)
138. H. Krüger, D. Wolff, V. Zschuppe, *Acta Polymerica* **43**, 283 (1992)
139. X. He, H. Zhang, D. Yan, X. Wang, *J. Polym. Sci. Part A* **41**, 2854 (2003)
140. Y. Tian, K. Watanabe, X. Kong, J. Abe, T. Iyoda, *Macromolecules* **35**, 3739 (2002)
141. H. Zollinger: *Chemie der Azofarbstoffe*, Birkhäuser Verlag Basel und Stuttgart (1958)
142. P. Griess, *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **113**, 207 (1860)
143. R. Pütter: *Methoden in der organischen Chemie*, Stickstoffverbindungen I Band 3, ed h.v.R. Stroh 1 Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart (1965)
144. H. Zollinger, *Helv. Chim. acta* **52**, 1209 (1952)
145. R. Wistar, P.D. Bartlett, *J. Amer. Chem. Soc.* **41**, (2), 413 (1941)
146. C.R. Hauser, D.S. Breslow, *J. Amer. Chem. Soc.* **41**, (2), (1941)
147. Autorenkollektiv: *Organikum*, 18. Auflage, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften Berlin (1990)
148. K.H. Schunدهütte: *Stickstoffverbindungen Teil 3*, in Houben Weyl / Methoden der organischen Chemie, ed E. Müller 4. Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart (1965)
149. A.I. Vogel: *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry*, 5 Prentice Hall London (1989)
150. K. Pitchumani, C. Venkatachalapathy, S. Sivasubramanian, *Ind. J. Chem.* **36B**, 187 (1996)
151. V. Ettel, J. Myska, *J. Collect. Czech. Chem. Comm.* **51**, 1341 (1957)
152. E.L. Thomas, J.T. Chen, G.M. Mao, J. Wang, S.R. Klingman, C.K. Ober, *Macromolecules* **30**, 2556 (1997)
153. G. Mao, S.R. Klingman, C.K. Ober, T.E. Long, *Polym. Prepr.* **34**, (2), 710 (1993)
154. J. Crosby, J. Moillet, J.-S. Parratt, N.J. Turner, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1679 (1994)
155. T. Cohen, J. Wood, A.G. Dietz, *Tetrahedron Lett.* **48**, 3555 (1974)
156. G. Jungmann, *persönliche Mitteilung*, Juli 2001
157. K.H. Schunدهütte: *Methoden in der organischen Chemie*, in Houben Weyl / Methoden der organischen Chemie Georg Thieme Verlag Stuttgart (1965)
158. V. Kidd, *J. Org. Chem.* **2**, 198 (1937)
159. H. Berneth, U. Claussen, S. Kostromine, R. Neigl, H.-J. Vedder, Neue Seitenkettenpolymere, BAYER AG DE (1998)
160. H. Bucherer, A. Schwalbe, *Chem. Ber.* **39**, 2796 (1906)

161. R. Brückner: *Reaktionsmechanismen in der organischen Chemie*, 1. Auflage, Spektrum-Verlag Heidelberg (1996)
162. V. Percec, B. Barboiu, H.-J. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 305 (1998)
163. W.H.F. Sasse, C.P. Whittle, *J. Chem. Soc.* 1347 (1961)
164. V. Percec, B. Barboiu, H.-J. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 305 (1998)
165. G.M. Badger, W.H.F. Sasse, *J. Chem. Soc.* 616 (1956)
166. A. Heise, C. Nguyen, R. Malek, J.L. Hedrick, C.W. Frank, R.D. Miller, *Macromolecules* **33**, 2346 (2000)
167. M. Trollsås, J.L. Hedrick, D. Mecerreyes, P. Dubois, R. Jérôme, *Macromolecules* **31**, 2756 (1998)
168. J.S. Moore, S.I. Stupp, *Macromolecules* **23**, 65 (1990)
169. D.M. Haddleton, C.B. Jasieczek, M.J. Hannon, A.J. Shooter, *Macromolecules* **30**, 2190 (1997)
170. E.-J. Donth: *Relaxation and Thermodynamics in Polymers*, 1. Auflage, Akademie Verlag Berlin (1992)
171. K. Matyjaszewski, Y. Nakagawa, S. Gaynor, *Macromol. Rapid. Commun.* **18**, 1057 (1997)
172. T. Sheradsky, in *The Chemistry of the Azido Group*, S. Patai, Editor. 1971, Interscience Publishers: New York p. 331.
173. V. Coessens, Y. Nakagawa, K. Matyjaszewski, *Polym. Bull.* **40**, 135 (1998)
174. V. Coessens, K. Matyjaszewski, *J.M.S. - Pure Appl. Chem.* **36A**, 667 (1999)
175. R.P. Haughland: *Handbook of Fluorescent Probes and Research Products*, 9. Auflage, Molecular Probes(2002)
176. V. Börger, O. Kuliskovska, K. G.-Hubmann, J. Stumpe, M.R. Huber, H. Menzel, *Macromolecules in Vorbereitung* (2004)
177. J. Stumpe, *persönliche Mitteilung*, 2003
178. J. Stumpe, *persönliche Mitteilung*, August 2003
179. H. Menzel, M. Rüther, J. Stumpe, T. Fischer, *Supramolecular Science* **5**, 49 (1998)
180. L.H. Sperling: *Physical Polymer Science*, John Wiley New York (1986)
181. A. Imhof, A. van Blaaderen, G. Maret, J. Mellema, J.K.G. Dhont, *J. Chem. Phys.* **100**, 2170 (1994)
182. A. van Blaaderen, J. Petermans, G. Maret, J.K.G. Dhont, *J. Chem. Phys.* **96**, 4591 (1992)
183. E.-J. Donth: *Glasübergang*, Akademie-Verlag Berlin (1981)
184. O. Henneberg, T.M. Geue, M.G. Saphiannikova, U. Pietsch, L.F. Chi, P. Rochon, A. Natansohn, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 2357 (2001)
185. T.M. Geue, M.G. Saphiannikova, O. Henneberg, U. Pietsch, P. Rochon, A. Natansohn, *Phys. Rev. E* **65**, 052801 (2002)
186. O. Schur, S.B. Yamaki, C. Wang, T.D.Z. Atvars, R.G. Weiss, *Macromolecules* **36**, 3485 (2003)
187. W.L.F. Armarego, D.D. Perrin: *Purification of Laboratory Chemicals*, 4. Auflage, Butterworth-Heinemann Oxford (2000)

11 Anhang

Berechnung des HEMA-Gehaltes in Poly(HEMA-co-MMA)

Die HEMA-Gehalte der synthetisierten Poly(HEMA-co-MMA)-Präpolymere werden aus den ^1H -NMR-Spektren der betreffenden Copolymere ermittelt.

Dabei wird der HEMA-Anteil x aus den Integralen der Methylgruppe des MMAs (3 Protonen, y) und den beiden Methylengruppen des HEMAs (4 Protonen, z) durch Gleichung 11-1 errechnet.

$$\text{HEMA-Anteil } x [\%] = \frac{z \cdot 0,75}{(y+z)} \cdot 100 \quad \text{Gleichung 11-1}$$

Berechnung des Azobenzol- bzw. Biphenylgehaltes mittels UV/Vis-Spektroskopie

Der Azobenzol- bzw. Biphenylgehalt in den polymeranalog umgesetzten Polymeren wird mittels UV/Vis-Spektroskopie bestimmt. Um einen 100%-igen Anteil des trans-Isomers für die UV/Vis-spektroskopischen Untersuchungen zu erhalten, werden alle azobenzolhaltigen Lösungen vor dem Beginn der Messungen für drei Tage im Dunkeln aufbewahrt und alle Untersuchungen unter Verwendung von Rotlicht durchgeführt. Als Referenzsubstanz dient jeweils der entsprechende Ester **32a**, **32b**, **53** oder **57**.

Zur Bestimmung des Azobenzol- bzw. Biphenylgehaltes in den polymeranalog umgesetzten Polymeren wird eine definierte Menge des betreffenden Esters eingewogen, in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst und daraus eine Verdünnungsreihe hergestellt. Die einzelnen Proben werden UV/Vis-spektroskopisch untersucht und das Ergebnis graphisch dargestellt (siehe Abbildung 11-1).

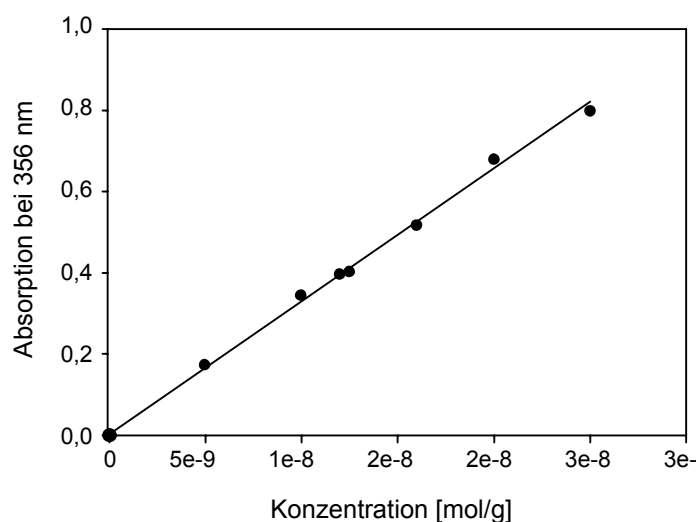


Abbildung 11-1: Eichgerade von **32a** in THF

Die Y-Achse bezeichnet die Absorption der jeweiligen Probe am Maximum des π - π^* -Übergangs bei Azobenzolen bzw. am Biphenyl-Maximum bei den biphenylhaltigen Proben. Die X-Achse bezeichnet die Konzentration der vermessenen Probe. Zur Ermittlung des Azobenzol- bzw. Biphenylgehaltes eines bestimmten Polymers wird eine definierte Menge in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst und UV/Vis-spektroskopisch vermessen. Die ermittelte Absorption entspricht dem y-Wert der beschriebenen Eichgerade, die Azobenzol- bzw. Biphenylkonzentration der Probe ergibt sich aus dem x-Wert der Eichgerade nach Gleichung 12-2, wobei m die aus der Eichgerade ermittelte Steigung darstellt. Der ermittelte x-Wert muss anschließend auf die maximal mögliche Azobenzol- bzw. Biphenylkonzentration in der vermessenen Probe bezogen werden.

$$x = \frac{m}{y} \quad \text{Gleichung 11-2}$$

Tabelle 11-1: Auflistung der verwendeten Lösungsmittel und ermittelten Eichgeraden der drei verschiedenen Azobenzolester **32a**, **32b**, **53** und **57**

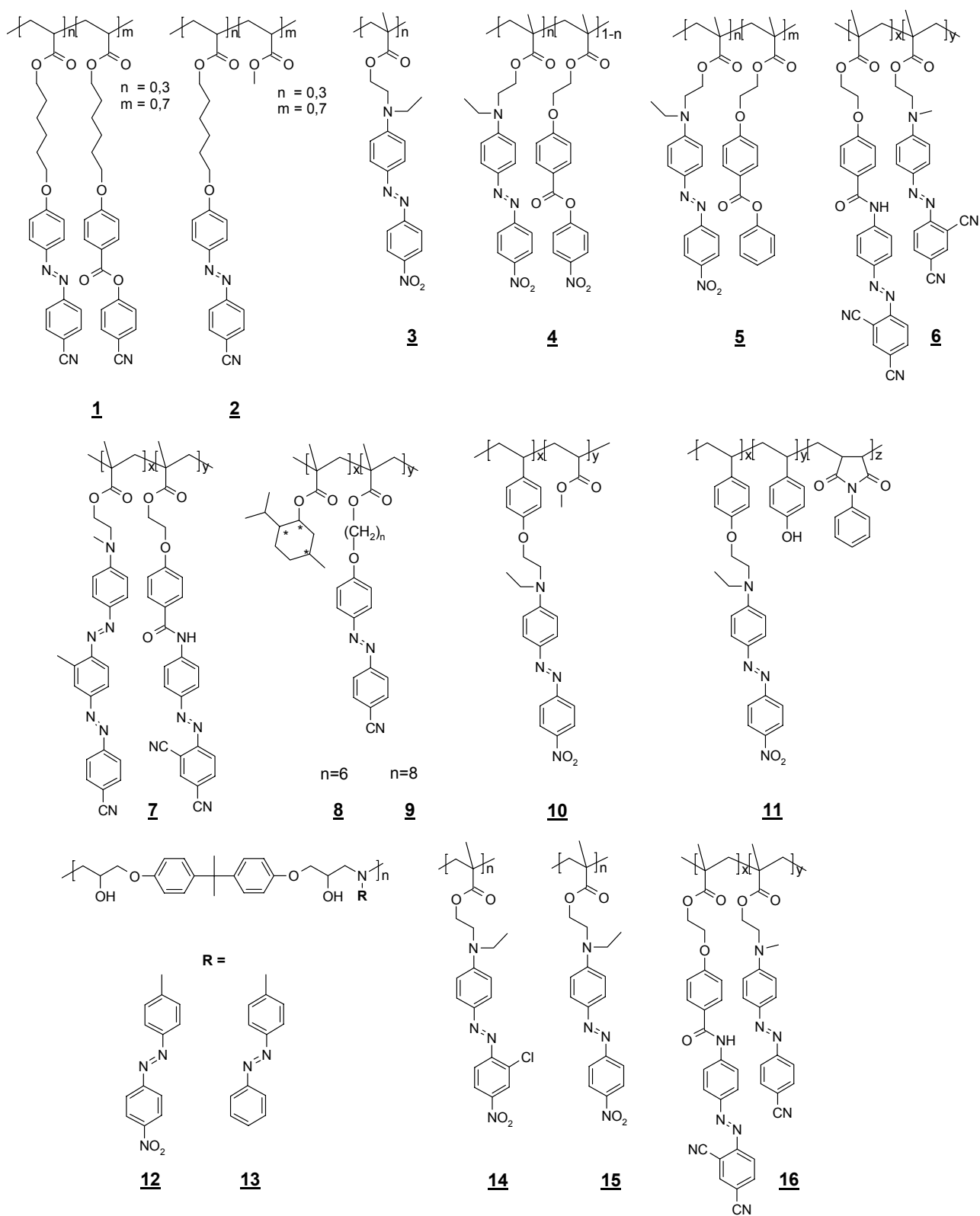
Referenzsubstanz	Wellenlänge Maximum	Lösungsmittel	Eichgerade
32a	355 nm	THF (UV/Vis-Spektroskopie)	$y = 25232607,34 \cdot x$
32b	356 nm	THF (UV/Vis-Spektroskopie)	$y = 25535446,05 \cdot x$
53	402 nm	DMF (UV/Vis-Spektroskopie)	$y = 31539697,42 \cdot x$
57	290 nm	THF (UV/Vis-Spektroskopie)	$y = 23705326,65 \cdot x$

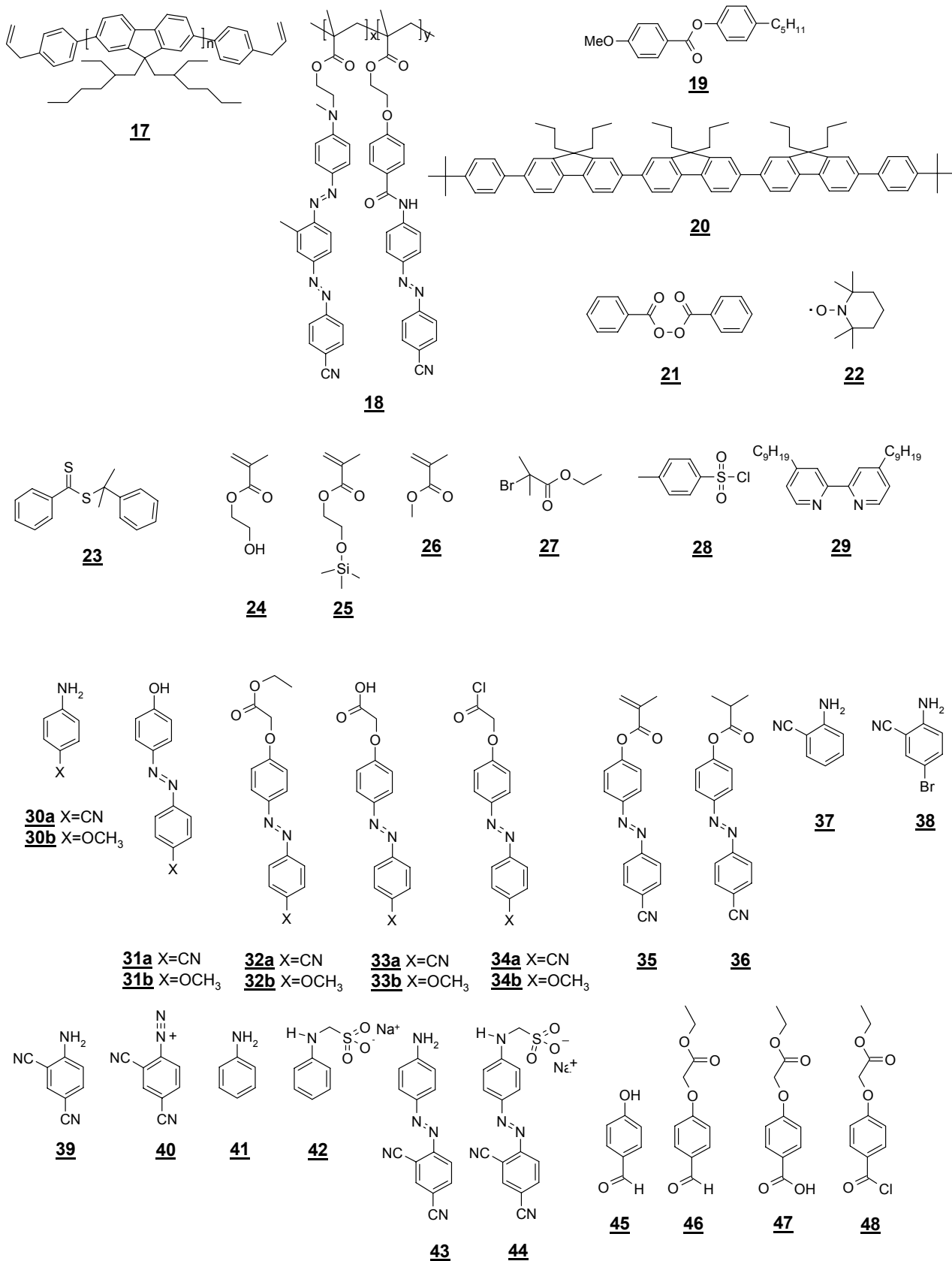
Berechnung des Azobenzolgehaltes mittels ^1H -NMR-Spektroskopie

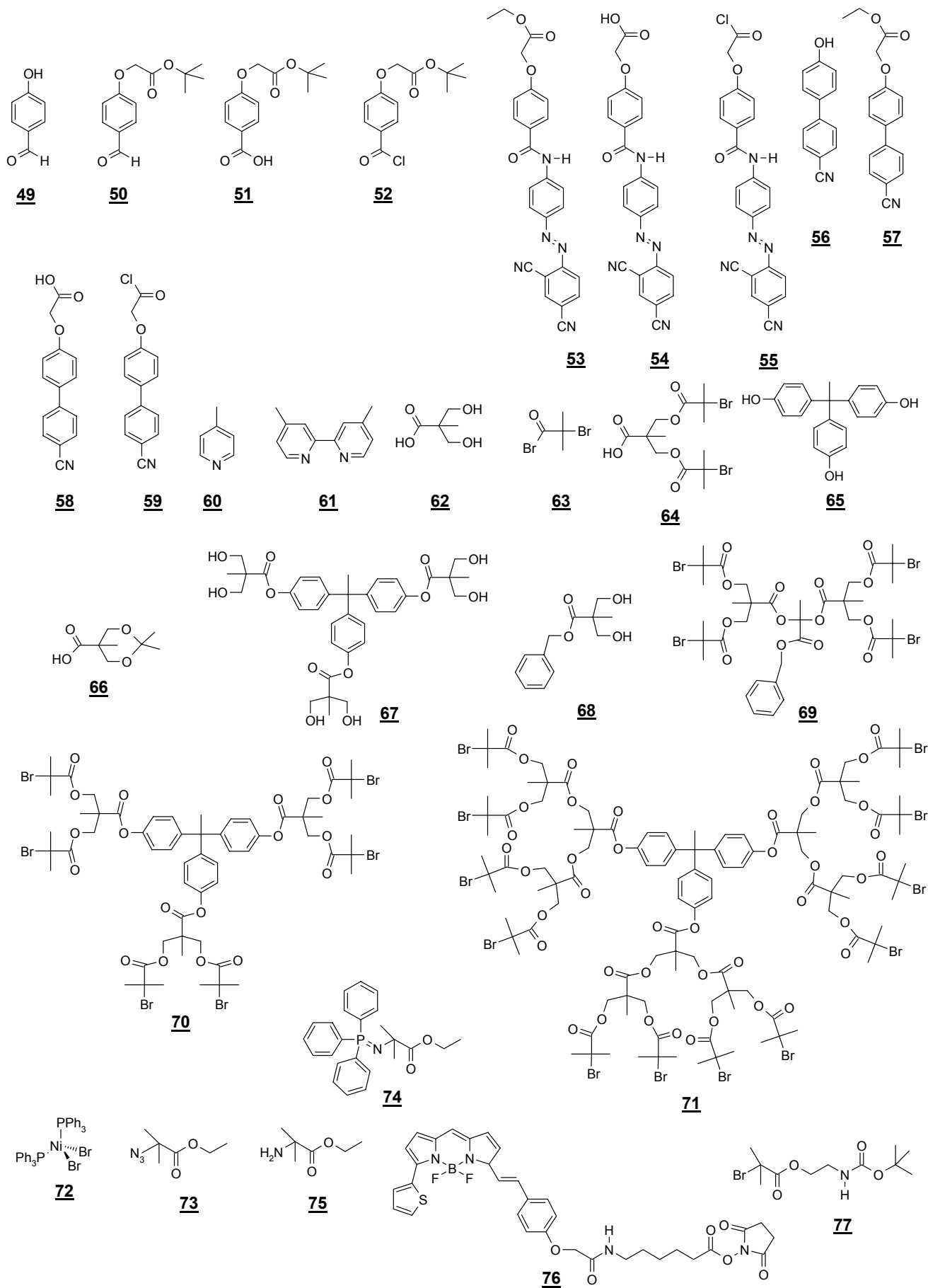
Die Azobenzolgehalte der synthetisierten Poly(MMA-co-CPAPMA)e **PR1** und **PR3** werden aus den ^1H -NMR-Spektren der betreffenden Polymere ermittelt. Dabei wird der Azobenzol-Anteil x aus den Integralen der Methylgruppe des MMAs (3 Protonen, y) und den CPAPMA-Azobenzolseitenketten (8 Protonen, z) durch Gleichung 11-3 errechnet.

$$\text{Azobenzolgehalt } x [\%] = \frac{z \cdot 0,375}{(y+z)} \cdot 100 \quad \text{Gleichung 11-3}$$

12 Molekülverzeichnis







12.1 Prä(co)polymere

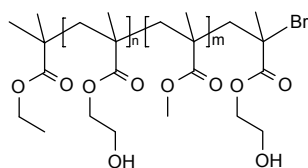
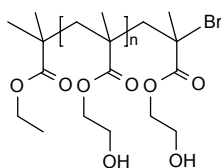
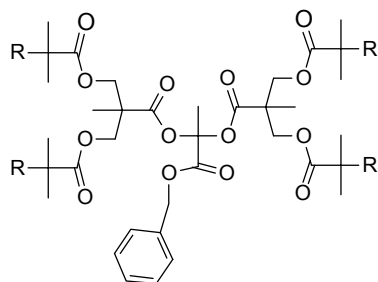
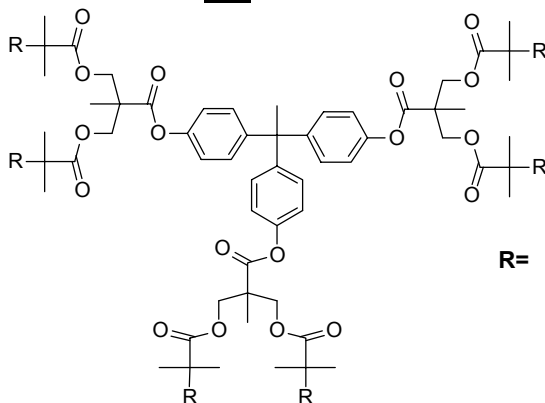
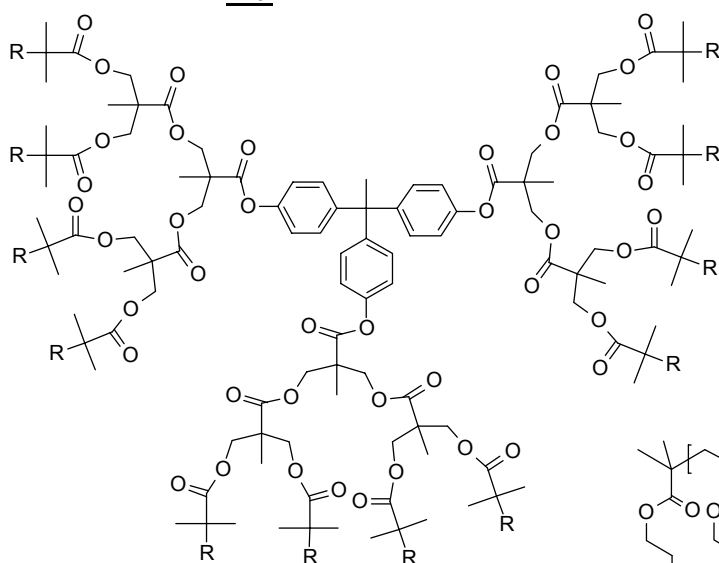
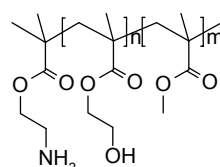
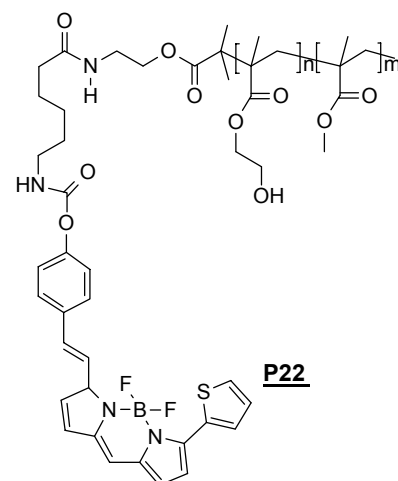
**P1- P4****P5-P17****P18****P19****P20****P21**

Tabelle 12-1: Molekulargewichte und Polydispersitäten der Prä(co)polymere

P1 - P22

Polymer	M _n [g/mol]	PD
P1	39.100	1,24
P2	35.200	1,24
P3	25.700	1,18
P4	48.000	1,09
P5	3000	1,15
P6	8400	1,22
P7	33.700	1,29
P8	41.400	1,30
P9	52.000	1,15
P10	71.000	1,36
P11	59.400	1,25
P12	90.000	1,30
P13	89.000	1,17
P14	83.000	1,40
P15	181.100	1,22
P16	161.400	1,24
P17	118.600	1,18
P18	57.500	1,11
P19	43.800	1,14
P20	46.900	1,41
P21	76.700	1,05
P22	----	----

**P22**

12.2 Azobenzolhaltige Polymere

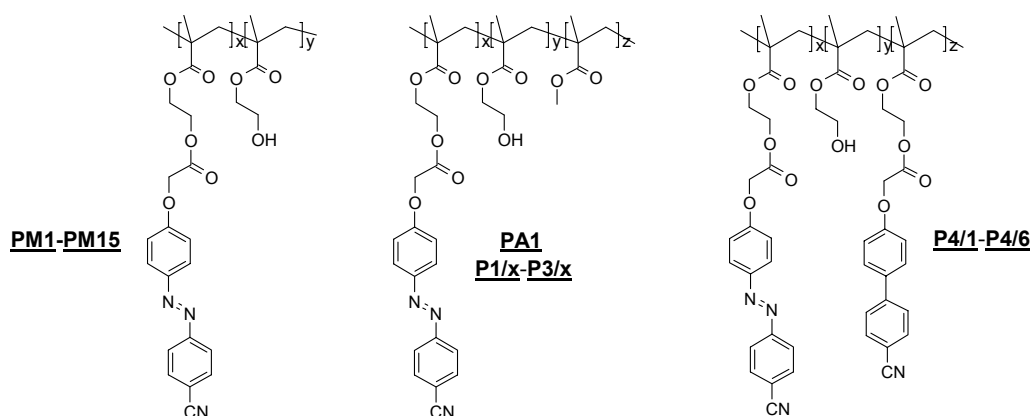


Tabelle 12-2: Eigenschaften der Polymeren PMX, P1/x-P3/x und P4/1-P4/6

Probe n- bezeich- nung	M _n [g/mol]	PD	Glas- temperatur [°C]	HEMA-Gehalt y [Mol%]	MMA-Gehalt z [Mol%]	Azobenzolgehalt x [Mol%]
PM1	5.200	1,21	85	34,8	--	65,2
PM2	8.500	1,31	91	35,1	--	64,9
PM3	9.500	1,32	93	34,4	--	65,6
PM4	32.100	1,40	99	35,9	--	64,1
PM5	48.700	1,36	96	37	--	63,0
PM6	51.800	1,30	94	37,9	--	62,1
PM7	63.500	1,21	98	32,8	--	67,2
PM8	64.500	1,33	98	34,8	--	65,2
PM9	66.800	1,36	96	33,1	--	66,9
PM10	86.000	1,21	99	34,8	--	65,2
PM11	140.500	1,46	99	33,3	--	66,7
PM12	145.500	1,65	99	33,8	--	66,7
PM13	178.000	1,44	99	35,3	--	64,7
P1/1	40.000	1,27	115	9,6	82,6	7,8
P1/2	50.700	1,27	112	3,7	82,6	13,7
P2/1	41.500	1,18	109	19,5	60,2	20,3
P2/2	44.000	1,20	107	9,0	60,2	30,8
P2/3	46.500	1,19	106	5,2	60,2	34,6
P2/4	41.700	1,40	105	<1	60,2	>39
P3/1	36.100	1,22	100	22,9	36,4	40,7
P3/2	32.900	1,24	102	11,7	36,4	51,5
					Biphenyl- gehalt z [Mol%]	
P4/1	80.000	1,16	92	12	--	88
P4/2	114.000	1,16	91	9	15	76
P4/3	104.000	1,15	91	6	33	61
P4/4	88.000	1,24	95	9	51	40
P4/5	103.000	1,19	93	6	72	22
P4/6	62.000	1,16	94	19	81	--

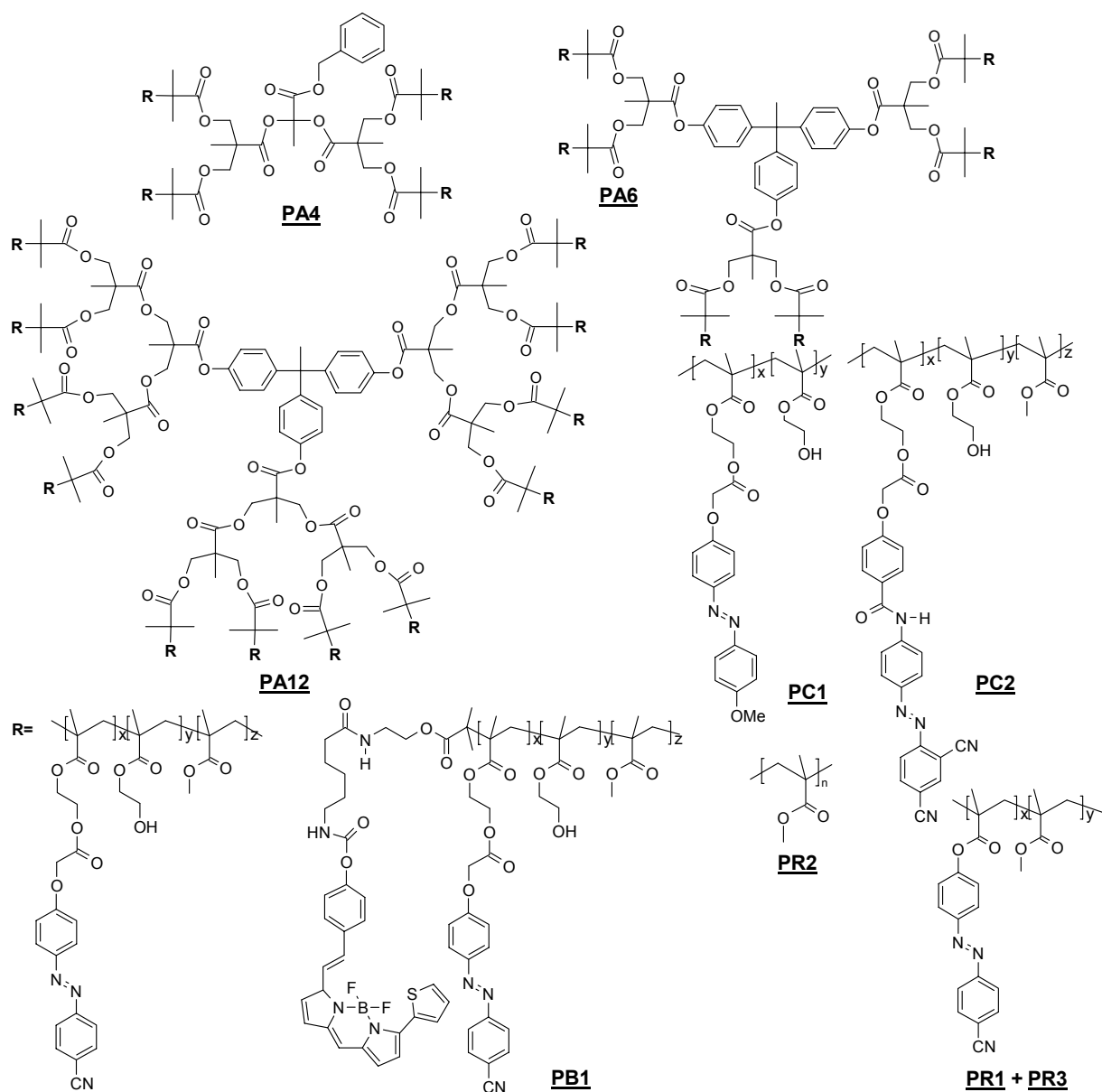


Tabelle 12-3: Eigenschaften der Polymerserien **PA1-PA12**, und der Polymere **PC1**, **PC2** sowie **PB1**

Proben- bezeichnung	M_n [g/mol]	PD	Glas- temperatur [°C]	HEMA-Gehalt y [Mol%]	MMA-Gehalt z [Mol%]	Azobenzolgehalt x [Mol%]
PA1	138.000	1,09	99	56	44	42
PA4	128.000	1,23	99	59	41	43
PA6	129.000	1,25	99	58	42	43
PA12	124.000	1,18	97	59	42	42
PC1	91.400	1,26	79	11	--	89
PC2	160.000	1,25	146	4	44	52
PB1	60.000	1,91	96	6	44	50